

MÁSTER EN CIENCIA DE MATERIALES

AUTOR:

Pepe Jordá Faus

CURSO ACADÉMICO 2019-2020

TÍTULO:

**Preparación de catalizadores para el proceso CO-
PROX mediante impresión 3D**

TUTOR:

Agustín Bueno López

Resumen/Abstract

El uso de monolitos está limitado a trabajar con un tipo de diseño denominado *honeycomb*. En este trabajo, utilizamos una impresora 3D para la elaboración de un diseño alternativo que facilite la difusión de los reactivos a la fase activa. Se evaluará utilizar polímeros termoplásticos o termoestables para la elaboración de los monolitos.

Los nuevos monolitos se estudian para la reacción CO-PROX catalizada por CuO/CeO₂, reacción empleada en la purificación de hidrógeno. Los resultados demuestran que los polímeros termoestables son más ideales para elaborar monolitos y que el nuevo diseño presenta mejores resultados de conversión, selectividad y velocidad de reacción en comparación con el diseño *honeycomb*.

Por tanto, estos resultados abren la puerta a la investigación de otros diseños y con otro tipo de materiales más idóneos para la elaboración de monolitos y aplicarlo en otras reacciones con el apoyo de la tecnología de impresión 3D.

Palabras Clave: Monolitos, Impresora 3D, Catálisis Heterogénea, CO-PROX, Polímeros.

The use of monoliths is limited to work with a type of design called honeycomb. In this work, we use 3D printer for the elaboration of an alternative design that facilitates the diffusion of the reagents to the active phase. The use of thermoplastic or thermostable polymers for the elaboration of the monoliths will be evaluated.

The new monoliths are studied for the CO-PROX reaction catalyzed by CuO/CeO₂, a reaction used in the purification of hydrogen. The results show that thermostable polymers are more ideal for the elaboration of monoliths and that the new design presents better conversion, selectivity and speed of reaction results compared with the honeycomb design.

Therefore, these results open the door to research into other designs and other types of materials more suitable for the production of monoliths and apply it to other reactions with the support of 3D printing technology.

Key words: Monoliths, 3D printer, Heterogeneous Catalysis, CO-PROX, Polymers.

Índice General

1.Introducción.....	1
1.1 Problemas medioambientales asociados a los combustibles fósiles y pilas de combustibles como solución alternativa	1
1.2 Métodos de obtención de H ₂	2
1.3 Métodos de purificación de H ₂	4
1.4 Fases activas de catalizadores para la reacción CO-PROX	5
1.4.1 Metales nobles	6
1.4.2 Óxidos de metales de transición	6
1.5 Monolitos	8
1.6 Impresoras 3D.....	9
1.7 Polímeros termoplásticos y termoestables	10
1.8 Antecedentes del empleo de impresión 3D en catálisis heterogénea.....	11
1.9 Objetivos del estudio.....	13
2. Detalles experimentales.....	13
2.1 Polímeros empleados	13
2.2 Preparación de los monolitos.....	14
2.2.1 Monolito de canales libres (Libre)	14
2.2.2 Monolito de placas (Placas).....	14
2.3 Síntesis de la fase activa CuO/CeO ₂	16
2.4 Impregnación de los monolitos con CuO/CeO ₂	16
2.5 Tratamiento térmico de los monolitos impregnados.....	17
2.6 Técnicas de caracterización.....	18
2.6.1 Termogravimetría (TG) y Análisis Térmico Diferencial	18
2.6.2 Micro-Fluorescencia de rayos X (μ-FRX)	19
2.6.3 Adsorción de N ₂ a -196°C	20
2.6.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	21
2.6.5 Difracción de rayos X (DRX).....	22

2.6.6 Espectroscopía Raman	23
2.7 Estudio de la actividad catalítica	24
3. Resultados.....	26
3.1 Caracterización de los polímeros termoplásticos	26
3.1.1 Termogravimetría (TG) y Análisis Térmico Diferencial (ATD).....	26
3.1.2 Caracterización de los monolitos termoplásticos.....	29
3.2 Caracterización del polímero termoestable	30
3.2.1 Termogravimetría (TG)	30
3.3 Caracterización de la fase activa CuO/CeO ₂ en forma de polvo	32
3.3.1 Micro-Fluorescencia de rayos X (μ-FRX)	32
3.3.2 Adsorción de N ₂ a -196°C	33
3.3.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	34
3.4 Caracterización de la fase activa CuO/CeO ₂ impregnada en el monolito termoestable	35
3.4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	35
3.4.2 Difracción de rayos X (DRX)	37
3.4.3 Espectroscopía Raman	38
3.5 Estudio de la actividad catalítica	40
3.5.1 Comparación de los diseños y efecto del caudal de gas	40
3.5.2 Estudio del régimen de control de la velocidad de reacción	42
4. Conclusiones.....	45
5. Bibliografía.....	47

Índice Figuras

Figura 1: Diseño externo del monolito de canales libres. a) visión general de la parte externa del monolito. b) visión del monolito en su parte superior.	14
Figura 2: Diseño del monolito de placas a) visión general de la parte externa. b) vista superior, donde se puede apreciar la primera fila, las cavidades donde se deposita el catalizador y las ranuras que hay entre placas. A través de las ranuras, se puede apreciar parcialmente la segunda fila de placas. c) vista inferior, donde se pueden apreciar las ranuras de la última fila de placas.....	15
Figura 3: Mezcla de CeO_2 / disolución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ en agua destilada.	16
Figura 4: Montaje realizado para la impregnación de los monolitos con CuO/CeO_2	17
Figura 5: Esquema de un proceso de fluorescencia, siendo la onda verde la radiación primaria y la roja la fluorescente	19
Figura 6: Fenómeno de difracción elástica en un sistema cristalino.	22
Figura 7: Diagrama representativo de los efectos Rayleigh, Raman Stokes y Raman anti-Stokes	24
Figura 8: a) Reactor empleado para la reacción CO-PROX y b) Cromatógrafo de gases Alginet Technologies 6890N.....	25
Figura 9: a) Termogramas de los polímeros termoplásticos con pérdida del 10% de la masa inicial en atmósfera de N_2 . b) Termograma completo de los polímeros termoplásticos en atmósfera de N_2	27
Figura 10: Análisis térmico diferencial en atmósfera de N_2 para los polímeros a) Nylon b) PLA c) CPE +	28
Figura 11: Monolito de ABS tras tratamiento térmico a 100°C donde se aprecian las fracturas formadas.....	30
Figura 12: Termograma realizado en N_2 del polímero termoestable.....	31

Figura 13: Termograma realizado en aire del polímero termoestable previamente tratado en atmósfera de nitrógeno a 250°C.....	32
Figura 14: Isotermas de adsorción de N ₂ a -196°C de CeO ₂ y de la fase activa CuO/CeO ₂	33
Figura 15: a) Imagen obtenida mediante SEM para la fase activa en forma de polvo b) Mapeo químico del cerio presente en la fase activa y su distribución c) Mapeo químico del cobre presente en la fase activa y su distribución d) Mapeo químico en conjunto del cerio y el cobre.....	34
Figura 16: Imágenes obtenidas por SEM de los monolitos a) Placas y b) Libre.....	35
Figura 17: Imagen obtenida mediante SEM para la fase activa a) En el monolito Placas e) En el monolito Libre. Mapeo químico del cerio presente en la fase activa y su distribución b) en el monolito Placas, f) en el monolito Libre. Mapeo químico del cobre presente en la fase activa y su distribución c) en el monolito Placas, g) en el monolito Libre. d) Mapeo químico en conjunto del cerio y el cobre: d) en el monolito Placas h) en el monolito Libre.	36
Figura 18: a) Difractograma de la fase activa CuO/CeO ₂ . b) Difractograma de la fase activa impregnada en el monolito c) Difractograma del polímero termoestable..	38
Figura 19: Espectros Raman de CuO/CeO ₂ : a) en polvo (naranja) y b) impregnado en el monolito Libre (azul). La línea discontinua corresponde al valor de referencia del CeO ₂ (465 cm ⁻¹).	39
Figura 20: Representaciones gráficas en función de la temperatura de la conversión de CO a los flujos (ml/min) a) 50 c) 100 e) 150 g) 200 y de la selectividad de CO a los flujos (ml/min) b) 50 d) 100 f) 150 h) 200 para los monolitos Libre y Placas.....	41
Figura 21: Representación de las velocidades de reacción en función de la temperatura para los catalizadores a) Libre y b) Placas.	43
Figura 22: Velocidad de reacción en función de la temperatura para los monolitos a) Placas (rojo) y b) Libre (verde), para los flujos (ml/min) de 100 (cuadrado) y 150 (rombos)..	44

Índice Tablas

Tabla 1: Polímeros empleados y alguna de sus principales características.....	13
Tabla 2: Temperatura límite de trabajo de cada polímero.	27
Tabla 3: Cambio dimensionales de los monolitos termoplásticos.....	29
Tabla 4: Cantidades en % peso (w/w) de Cu en la fase activa CuO/CeO ₂	32
Tabla 5: Superficie específica del CeO ₂ y de la fase activa CuO/CeO ₂	33
Tabla 6: Valores de 2θ para los difractogramas del CeO ₂ y del CuO donde la señal de intensidad es un pico máximo	37

1.Introducción.

1.1 Problemas medioambientales asociados a los combustibles fósiles y pilas de combustibles como solución alternativa

Hoy en día, una de las mayores preocupaciones en la comunidad científica es el cambio climático debido a la emisión de gases de efecto invernadero de origen antropogénico. El principal origen de estos gases es en la quema de combustibles fósiles (hidrocarburos, carbón y gas natural) para la obtención de energía y luego aplicarlo en diversos campos como la industria, el transporte o en la producción de electricidad y calor. El principal gas de efecto invernadero emitido es el CO₂, aunque también contribuyen en menor cantidad las emisiones de metano, óxidos de nitrógeno y de algunos compuestos orgánicos volátiles (COVs)^{1,2}.

Las consecuencias principales de la emisión de estos gases son el aumento de la temperatura media global de la tierra, el aumento del nivel de mar, el aumento de la concentración en la atmósfera de gases nocivos para la salud, la acidificación de los océanos y mares, la aparición más frecuente de eventos climáticos extremos y el derretimiento del hielo en los polos^{1,2}.

Además, las reservas de combustibles fósiles no son ilimitadas, por lo que urge la búsqueda de métodos alternativos para obtener energía que sean menos contaminantes y más duraderas. La obtención de hidrógeno mediante energías renovables para su posterior utilización en pilas de combustible es uno de los que más interés despierta.

Una pila de combustible es una celda electroquímica donde se transforma la energía química del hidrógeno en energía eléctrica mediante una reacción oxidación-reducción empleando oxígeno procedente del aire e hidrógeno ($H_2 + O_2 \rightarrow H_2O$). Las pilas de combustible son una forma limpia de utilizar la energía en comparación con los hidrocarburos, debido a que como residuo, únicamente se genera agua y no emiten gases de efecto invernadero³.

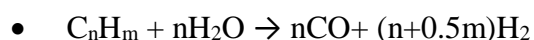
Las principales pilas de combustible son la alcalina (AFC), la de membrana de polímero electrolítico (PEMFC), la de ácido fosfórico (PAFC), la de carbonatos fundidos (MCFC), la de óxidos sólidos (SOFC), empleando todas las anteriormente mencionadas hidrógeno como combustible, y la de metanol directo (DMFC), que emplea metanol³. Las temperaturas de trabajo de las pilas de combustible son variadas. Por ejemplo, la MCFC

y la DMCF trabajan a temperaturas más elevadas (500-900°C) en comparación con la PAFC (180-220°C) y con el resto de pilas (25-90°C)³. Estas temperaturas de trabajo hacen que sus aplicaciones sean distintas. Para las que trabajan a temperatura baja, sus aplicaciones son a pequeña escala, como por ejemplo en vehículos, mientras que las otras se pueden aplicar a procesos de mayor escala habituales en la industria^{3,5}. De todas las pilas de combustible que trabajan a temperatura baja, una de las más prometedoras es la PEMFC, debido a las ventajas que presenta respecto al resto de pilas, como una elevada densidad de potencia, una velocidad de arranque rápida y un rendimiento relativamente alto⁶.

Tal y como se comentará más adelante, el hidrógeno obtenido mediante procesos de reformado contiene cierta cantidad de monóxido de carbono (CO). Estas trazas de CO no es necesario eliminarlas para las pilas MCFC y la DMCF, debido a que se trabaja con catalizadores de níquel que no se envenenan con el CO. El resto de pilas de combustible, a diferencia de la MCFC y la DMCF, sí que necesitan que las cantidades de CO sean mínimas ya que emplean catalizadores de platino, que se envenenan si hay CO en el combustible empleado^{3,4-6}. Se estima que las cantidades de CO presentes en la corriente de hidrógeno tienen que ser menores a unas 10 ppm para que el funcionamiento sea el correcto^{5,7}.

1.2 Métodos de obtención de H₂

El principal métodos de obtención de hidrógeno, consiste en reformado de metano o de hidrocarburos con agua. Esta reacción es conocida como *steam reforming*:



Los catalizadores empleados suelen ser de níquel. Este método presenta algunos inconvenientes, como la necesidad de eliminar los compuestos de azufre para que no envenene el catalizador o la piroforicidad que puede sufrir el catalizador, lo que hace que en ocasiones sea peligroso exponerlos al aire debido a que pueden oxidarse espontáneamente de forma violenta^{4,8}.

Otro método para la obtención de hidrógeno es la oxidación parcial del metano de un hidrocarburo, muchas veces metano:



Este proceso emplea oxígeno en muy pequeña cantidad, generando hidrógeno gas y CO, siendo así una combustión incompleta. Este proceso presenta la ventaja de que es un proceso exotérmico a diferencia del *steam reforming*, que es un proceso endotérmico, por lo que su proceso a escala industrial es más simple⁴. Sin embargo, el rendimiento en producción de hidrógeno es mayor para el reformado en comparación con la oxidación parcial^{4,8}.

También existe un proceso que involucra a ambos y que se llama *autothermal reforming*. Consiste en realizar el reformado del hidrocarburo con agua en presencia de una pequeña cantidad de oxígeno. Este parece ser una alternativa mejor debido a la mayor sencillez de su ingeniería⁵. Estos 3 procesos son actualmente los más empleados para la generación de hidrógeno, produciéndose adicionalmente CO que estará presente en la corriente de hidrógeno generado^{4,6,8,9}.

Otra opción para obtener hidrógeno alterno a las basadas en hidrocarburos, es el reformado de carbón mineral con vapor de agua:



También puede obtenerse hidrógeno mediante gasificación o pirólisis de biomasa o a partir de bioetanol, mediante reformado con vapor de agua o con oxígeno, siendo procesos que también generan gases de efecto invernadero^{10,11}. Estos métodos, aunque generan menos emisiones que los que emplean combustibles de origen mineral, desde un punto medioambiental tampoco son idóneos.

Existen métodos para la generación de hidrógeno sin emitir gases de efecto invernadero. Estos son por ejemplo la fotocátalisis, a partir de la luz, la electrólisis de agua, a partir de electricidad generada por energías renovables o el ciclo yodo-azufre, que obtiene también hidrógeno y oxígeno a partir de ácido yodhídrico y ácido sulfúrico^{10,11}. Estos procedimientos generan el hidrógeno sin trazas de CO. Además, desde un punto de vista medioambiental, son idóneos. El principal inconveniente que tienen, es que presentan unos rendimientos energéticos muy bajos, por lo que hace que su uso a gran escala en un futuro cercano no sea muy viable, teniendo que recurrir de momento a los otros métodos para la obtención de hidrógeno^{10,11}.

En conclusión, en la actualidad, los principales métodos de obtención de H₂ generan también CO, que debe ser eliminado para su uso en las pilas de combustible que trabajen con electrocatalizadores de platino. Por tanto, el hidrógeno se debe purificar.

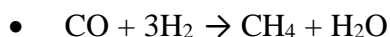
1.3 Métodos de purificación de H₂

Entre todos los métodos de purificación de hidrógeno, el más empleado es la reacción conocida como *water-gas shift* (WGS):



Consiste en hacer reaccionar el CO con vapor de agua para generar más hidrógeno en la corriente y CO₂, que no presenta un problema para los electrocatalizadores de platino. Al ser la reacción exotérmica, se intenta trabajar a una temperatura lo más baja posible. Un problema importante que presentan son los catalizadores empleados (Fe, Cu), ya que no funcionan bien a temperaturas relativamente bajas y, si trabajan a altas temperaturas (300°C), sinterizan y el rendimiento catalítico disminuye⁵. Suelen, por tanto, trabajar entre 200°C y 280°C, según la concentración de la corriente^{4,5}. El proceso WGS es capaz de disminuir la concentración elevada de CO obtenida en los procesos de reformado o combustión parcial hasta concentraciones del orden del 1%. Esta cantidad, sin embargo, aún es muy alta para que la corriente de hidrógeno pueda ser empleada en pilas de combustible con electrocatalizadores de Pt^{4,8}.

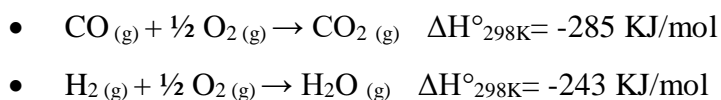
Otra reacción alternativa que también contribuye a disminuir la concentración de CO es la metanación mediante reacción con H₂:



El principal inconveniente de esta reacción es que consume H₂, disminuyendo el rendimiento del proceso de obtención de hidrógeno⁵.

También puede disminuirse la concentración de CO en corrientes de H₂ mediante membranas basadas en paladio, separando el hidrógeno gas mediante fenómenos de disociación y difusión^{5,8}. Este proceso, sin embargo, no es aplicable para grandes cantidades^{5,8}.

Otro método para purificar el hidrógeno es la reacción que se estudia en este trabajo, y que se llama oxidación preferencial de monóxido de carbono, conocida por sus siglas en inglés como CO-PROX. El objetivo de esta reacción es la oxidación, con oxígeno gas, del CO a CO₂ en una corriente rica de H₂, teniendo que ser preferencial la oxidación de CO respecto a la oxidación del H₂ a agua. Esto es posible debido a la termodinámica favorable de ambas reacciones, siendo más favorable la reacción de CO^{5,8}:



Para el proceso CO-PROX hay que tener en cuenta algunos aspectos. Al ser una reacción exotérmica, se intenta trabajar a una temperatura lo más baja posible (80°C-200°C), no solo porque es más favorable termodinámicamente, sino también para evitar un aumento de la temperatura descontrolado que produzcan reacciones secundarias no deseadas como metanaciones y la reacción WGS inversa, reacciones más favorables a elevadas temperaturas y que bajarían el rendimiento^{5,12}.

Los factores más importantes que influyen en el comportamiento de la reacción son: la proporción O₂/CO, la temperatura del proceso y el flujo de entrada de los reactivos^{5,8}. También influye el catalizador que se va a emplear, existiendo una gran variedad de estos que se pueden usar como se verá más adelante^{4,8,12}. De todos los métodos de purificación de hidrógeno vistos, la reacción CO-PROX parece ser el método más económico para conseguir una elevada disminución de la concentración de CO en la corriente de hidrógeno⁴.

En general, para alcanzar la concentración de CO requerida en las pilas de combustible con electrocatalizadores de platino, las reacciones WGS y CO-PROX se suelen complementar⁶. Normalmente esta complementación está basada en realizar dos reacciones WGS consecutivas, la primera a una temperatura relativamente elevada (350-450°C), y la segunda a menor temperatura (180-250°C), no sólo con la finalidad eliminar el máximo posible de CO, sino también para minimizar la cantidad de agua presente en la corriente, que puede afectar a los catalizadores empleados en la reacción CO-PROX⁵. Luego, se realiza una reacción CO-PROX para reducir lo máximo posible la concentración de CO.

1.4 Fases activas de catalizadores para la reacción CO-PROX

Las fases activas que se puedan emplear en la reacción CO-PROX, deberán cumplir algunos requisitos, como una elevada selectividad, debido a que las cantidades de CO en la corriente serán muy pequeñas en comparación con el H₂, una baja afinidad por la oxidación de H₂, una minimización de las reacciones secundarias no deseadas y una temperatura de trabajo que oscile entre los 80 y los 200 °C ^{4,6,8}.

Existen una alta variedad de fases activas que se pueden emplear. Estas se pueden clasificar en 2 grupos:

1.4.1 Metales nobles

Los metales nobles más estudiados son Pt, Rh, Ru, Pd y Au. De todos ellos el Rh y el Ru son los que presentan mayor conversión de CO, mientras que el Pd presenta una baja selectividad, debido a su capacidad de quimisorber el hidrógeno^{5,7,12}. El Ru, es el que más actividad y selectividad tiene. Sin embargo, presenta algunas limitaciones, como su elevada actividad para metanaciones y para la reacción WGS inversa a temperaturas no muy elevadas (150°) y su facilidad para sinterizar, reduciendo su vida útil^{6,12}. El Pt, aunque presenta una actividad baja en comparación con el Ru, presenta la ventaja respecto a este de no presentar una alta actividad de metanación a elevadas temperaturas^{6,12}, por lo que es el más estudiado.

Las nanopartículas de oro también son altamente eficientes para el proceso CO-PROX. Presentan una gran actividad catalítica a temperaturas muy bajas, debido a la baja energía de activación que presenta en comparación con otros catalizadores y también por su mala actividad para la oxidación de H₂^{5,12}. Estas suelen estar soportadas en óxidos reducibles para favorecer su alto rendimiento^{7,12}. El mayor problema que presentan es que no son estables a largo tiempo, y cuando sinterizan el rendimiento de la reacción baja dejando de ser aplicables, no solo por la reducción del área superficial, sino porque el oro másico presenta más afinidad por la oxidación de H₂^{7,12}.

1.4.2 Óxidos de metales de transición

Estos se presentan como una gran alternativa al uso de metales nobles por razones económicas. Algunos óxidos estudiados han sido los de Ag, Ni, Cu, Ce o Co. El óxido de cobalto (Co₂O₃) es de todos, el que mejores resultados presenta, pero no se puede utilizar cuando hay grandes cantidades de hidrógeno, debido a que la metanación llega a ser la reacción dominante¹². Uno de los que mejores resultados tiene y es ampliamente utilizado y estudiado es el CeO₂.

El CeO₂ es uno de los óxidos de las denominadas tierras raras más abundantes de la Tierra, siendo este estudiado en una gran variedad de aplicaciones, ya no solo catalíticas, sino también en biología o en medicina¹³. Este compuesto suele presentar una estructura tipo fluorita y tiene algunas propiedades interesantes, como la formación de CeO₂ no-estequiométrico debido a la formación de vacantes de oxígeno y la reducción del Ce⁴⁺ a Ce³⁺, liberando oxígeno molecular. También puede formar algunas disoluciones sólidas

con otros óxidos como TiO_2 , Y_2O_3 , HfO_2 y especialmente con el ZrO_2 . Al CeO_2 puro o a las disoluciones sólidas se las suele dopar con una gran variedad de metales (Ru, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ni), que incrementan un factor llamado *oxygen storage capacity* (OSC), que está relacionado con la capacidad de oxidación-reducción del Ce^{4+} y el Ce^{3+} y que, por tanto, favorece su actividad en aplicaciones de catálisis¹³.

Dentro de todas las variantes posibles, el sistema CuO/CeO_2 es uno de los que mejor actividad, selectividad y estabilidad ha presentado para la reacción CO-PROX y será el catalizador empleado en este trabajo^{7,12}.

Para la obtención del catalizador de CuO/CeO_2 con mejor comportamiento, se han estudiado los factores que pueden influir en el rendimiento catalítico, como la cantidad de Cu, las condiciones de pretratamiento, los posibles promotores y dopantes empleados, la morfología o los soportes que se utilicen^{7,12,13,14}. También se han estudiado qué factores son los que desactivan la actividad del catalizador para caracterizar su vida útil. Estos suelen ser la acumulación de carbonatos y la redistribución o sinterización del cobre^{5,14}. También se sabe que la presencia de agua y de CO_2 reducen la actividad del catalizador, aunque presentan una relativa buena actividad en condiciones reales de trabajo^{5,13}.

La causa que parece indicar que el catalizador presenta una actividad tan elevada es posiblemente la capacidad de oxidación y de reducción que presenta tanto el Cu como el Ce y que se complementaría entre ambos^{5,12}. Suponiendo esto, cuando se quiere sintetizar el catalizador, una cosa que se busca es que haya una elevada interacción entre el CuO y el CeO_2 , para favorecer la capacidad oxidativa y reductiva de ambos. También se cree que la fase activa del catalizador es el CuO , cuando el Cu^{2+} se reduce a Cu^+ , y que se favorece cuando está en íntimo contacto con CeO_2 . Hay que tener en cuenta que una excesiva cantidad de Cu hará que se forme CuO másico, que no facilita interacción entre el CuO y el CeO_2 ^{5,12,14}.

1.5 Monolitos

Para cualquier proceso catalítico heterogéneo, como es la reacción CO-PROX, el uso de monolitos suele ser habitual. Los monolitos se pueden definir como soportes inertes uniformes que contienen canales paralelos de diferentes formas y tamaños y que soportan el catalizador¹⁶. Son una gran alternativa a trabajar con sólo el catalizador en forma de polvo o de *pellets*, debido principalmente a que en estos casos, el catalizador no se distribuye bien y no se consigue aprovechar todo el catalizador empleado¹⁵⁻¹⁷. Además el uso de monolitos tiene otras ventajas, ya que presentan mejor transferencia de materia, menores caídas de presión, mejor estabilidad térmica y mejores propiedades mecánicas. Estas ventajosas propiedades han hecho que los monolitos cobren especial interés para su uso en aplicaciones medioambientales a gran escala donde se trabajan con grandes cantidades de gas¹⁶.

El diseño de los canales del monolito puede influir en la transferencia de masa y de calor y, por tanto, en el proceso catalítico¹⁷. Otros parámetros a tener en cuenta son la densidad de celdas, es decir, la cantidad de canales que hay por sección del monolito y el área de superficie, que define la cantidad de superficie que hay disponible para depositar el catalizador, teniendo en cuenta que una excesiva cantidad de ambos factores pueden influir negativamente en el rendimiento del catalizador¹⁷.

En cuanto a la clasificación de los tipos de monolitos, se suelen clasificar en función del material del que están hechos. Los de cerámica y de metal son los más populares, aunque estos últimos años ha habido un auge en la elaboración de monolitos de zeolita y monolitos de carbono, que pueden influir mucho más en el rendimiento de la reacción catalítica¹⁵⁻¹⁷. Si comparamos los de cerámica y los de metal, los de cerámica presentan más porosidad, más estabilidad térmica, pero más facilidad para fracturarse¹⁶. En cambio, los monolitos metálicos presentan mejor transferencia de calor, menor caída de presión, y en general mejores diseños debido a su mejor mecanizado^{16,17}.

Los monolitos de cerámicas suelen ser preparados mediante extrusión de una alta variedad de materiales, principalmente cordierita^{15,17}. Los monolitos obtenidos por este método son conocidos como *honeycomb*, un monolito muy común en los procesos catalíticos. En cuanto a los monolitos metálicos, su preparación se basa en la corrugación de distintas capas que suelen ser de níquel, de aleaciones de hierro-cromo, de acero inoxidable o de aluminio^{15,16}.

Se suelen adherir a las paredes de los monolitos un recubrimiento para aumentar su área superficial mediante técnicas de sol-gel, suspensiones o coloides^{15,16}. Para la adhesión del catalizador se busca que su distribución dentro del monolito sea lo más homogénea posible. Para ello, mediante un baño de impregnación o por técnicas de precipitación, se consigue adherir la fase activa, debiendo tener en cuenta que se puede no obtener una distribución homogénea del catalizador dentro del monolito¹⁶.

Debido a las limitaciones para la preparación de los monolitos mediante extrusión o corrugación, los diseños que se suelen utilizar están muy limitados y se parecen todos entre sí. En este trabajo se ha pensado en la posibilidad de utilizar métodos alternativos para la producción de nuevos diseños de monolitos mediante el uso de impresoras 3D, donde los canales no tengan que ser rectos y paralelos entre sí.

1.6 Impresoras 3D

Las impresoras 3D son máquinas que permiten elaborar alguna estructura, pieza o maqueta a partir de un diseño realizado en ordenador uniendo entre sí distintas sustancias para realizar un prototipo real. Aunque las impresoras son de gran uso en campos como la arquitectura, en diseño industrial o en medicina, en la química su uso es poco extendido, a pesar de la ventajas que puede presentar, como la de diseñar y fabricar piezas que con otros métodos y otra instrumentación sería más complicado realizar¹⁸.

Dentro de las impresoras 3D, existen distintos tipos de impresión según la técnica empleada, como mediante el uso de un láser, litografía, compactación o adición y también según el tipo de material empleado, que pueden ser aleaciones de todo tipo, fotopolímeros, termoplásticos, materiales comestibles, etc^{18,19}. También, en el mercado actual, existen una alta variedad de impresoras 3D y de *softwares* para el diseño de la pieza o estructura que se quiera realizar^{18,19}.

Por tanto, la finalidad de utilizar una impresora 3D en este trabajo es en la elaboración de un nuevo diseño de monolito que fabricándolo de forma estándar resultaría complicado, partiendo de la hipótesis de que este diseño puedan mejorar a los monolitos estándares. Para ello, emplearemos distintos polímeros comerciales disponibles.

1.7 Polímeros termoplásticos y termoestables

Para la elaboración de los monolitos con impresoras 3D se han utilizado distintos polímeros termoestables y termoplásticos. La principal diferencia entre estos polímeros es su respuesta a un tratamiento térmico (calentamiento).

Los polímeros termoplásticos se ablandan y funden cuando se calientan, y cuando se enfrían se endurecen siendo este proceso reversible²⁰. Aun así, pueden tener una degradación irreversible si se calienta en exceso y se rompen los enlaces secundarios. En general, estos materiales son muy blandos y dúctiles.

En cambio, los polímeros termoestables se endurecen cuando se calientan y no se ablandan cuando se siguen calentando. Esto es debido al entrecruzamiento que se produce de enlaces covalentes, aumentando así la dureza. Si se eleva mucho la temperatura y este entrecruzamiento se rompe, se produce la degradación del polímero sin que este llegue a fundir²⁰. Este tipo de polímero es más duro y resistente pero más frágil.

La técnica más habitual de impresión 3D se basa en el empleo de polímeros termofusibles, que son polímeros termoplásticos. Esta técnica, conocida como impresión aditiva, consiste en fundir el polímero en un cabezal extrusor calefactado que se mueve en un plano horizontal depositando el polímero siguiendo el diseño deseado. La pieza tridimensional se consigue depositando láminas sucesivamente una encima de otra.

También existen técnicas de impresión 3D que emplean polímeros termoestables. En este estudio se ha utilizado un polímero termoestable líquido a temperatura ambiente que se cura y solidifica empleando un haz de radiación ultravioleta siguiendo el diseño deseado.

Por tanto, se parte de la hipótesis de que los materiales termoplásticos son más dúctiles y es más fácil trabajar con ellos para la elaboración de los monolitos con impresora 3D, permitiendo así en posteriores estudios la elaboración de otros diseños de monolitos más complejos. Sin embargo, la utilización de polímeros termoestables les da a las piezas fabricadas unas propiedades térmicas y químicas diferentes, por lo que en el estudio se ha optado por estudiar la utilización tanto termofusibles como termoestables para fabricar soportes monolíticos avanzados mediante impresión 3D.

1.8 Antecedentes del empleo de impresión 3D en catálisis heterogénea

Los antecedentes que se van a mencionar y explicar son todos aquellos basados en el uso de tecnologías de impresión 3D en aplicaciones catalíticas heterogéneas, en especial en la elaboración de monolitos.

El antecedente más importante acerca del tema del trabajo es el de Bueno-López, Agustín et al.²¹. En este artículo, el objetivo principal es la elaboración de un monolito *honeycomb* pero con canales asimétricos, es decir, canales donde su sección se va progresivamente reduciéndose a lo largo del monolito. Este monolito fue comparado con otro monolito de referencia tipo *honeycomb*. La fabricación de ambos, se realizó fabricando unas plantillas mediante impresión 3D, utilizando un polímero que puede curarse mediante luz ultravioleta. Estas plantillas se rellenaron con pasta de cordierita y se eliminaron mediante calcinación.

Las paredes internas de los canales de los monolitos de cordierita preparados con estos diseños se recubrieron con $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y posteriormente, se realizó impregnación de la fase activa del catalizador. El catalizador empleado fue CuO/CeO_2 , y las dos reacciones estudiadas fueron la oxidación de CO en exceso de O_2 y la reacción CO-PROX. En ambos monolitos, mediante técnicas de caracterización, se demuestra que la distribución, la cristalinidad y recubrimiento del catalizador son bastante semejantes en ambos monolitos.

Para la oxidación del CO en exceso de O_2 , se determinaron las velocidades de reacción, donde para el monolito de canales asimétricos esta es mayor para temperaturas situadas entre 50 y 85°C. Para el proceso CO-PROX, se estudia la reacción intentando trabajar en condiciones de control difusional de la velocidad de reacción, viendo que la conversión de CO crece en el monolito asimétrico a partir de los 130°C debido a que el canal, al ser cada vez más estrecho, consigue generar un flujo más turbulento, favoreciendo la interacción del CO con el catalizador.

Otro artículo de los autores Hędrzak, Elżbieta y Michorczyk, Piotr ²², presentan monolitos con resina de acrílico preparados mediante impresión 3D. Se realizan dos diseños, uno con los canales rectos y cuadrados y otro de canales rectos y triangulares. Luego, se recubre de corindón, se elimina la resina utilizada, formándose un monolito con microporos y se realiza la posterior impregnación del catalizador. En este caso, la reacción estudiada es el acoplamiento oxidativo del metano, proceso empleado en la industria para la elaboración de eteno o etileno, empleando catalizadores basados en

bronces de wolframio con sodio y magnesio y dando resultados prometedores para su aplicación a escala industrial.

En un artículo de los autores Sotelo, Eddy y Gil, Álvaro et al.²³ elaboran un monolito tipo *honeycomb* de Cu y Al₂O₃ mediante impresión 3D. Para ello, realizan una mezcla del Al₂O₃ con Cu(NO₃)₂*2.5H₂O utilizando hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC) para controlar la viscosidad y poder utilizar la mezcla resultante en la impresora 3D. Este monolito, previamente sinterizado a 1400°C, tendrá Cu incrustado en las paredes y se emplea en reacciones de Ullman, un tipo de reacción orgánica empleada para la acoplamiento de haluros de arilo, sin que se aparezcan restos de catalizador, habitual en otros sistemas.

En el artículo de Denayer, Joeri F.M. et al.²⁴, se describe un nuevo monolito de zeolita SAPO-34 preparado utilizando poliácido acrílico como aglomerante y, en otra variedad, utilizando grafito como aglomerante y metilcelulosa. En ambos métodos se forma una pasta que, mediante impresión 3D, irá formando capa a capa un monolito *honeycomb*. La finalidad de este monolito es la de buscar un método alternativo a la hora de impregnar adsorbentes dentro de un monolito, para aplicaciones de procesos de separación. En cuanto a los resultados obtenidos, los resultados son buenos, pero inferiores a los de la Zeolita en sí.

Otro artículo parecido al anterior, es el de los autores Rezaei, Fateme et al.²⁵, donde dos catalizadores *honeycomb* son preparados con un procedimiento parecido, pero empleando zeolitas HZSM-5 y HY respectivamente y utilizando arcilla de bentonita como aglomerante. A parte, se realiza una impregnación de zeolita SAPO-34 una vez los monolitos se han fabricado. La reacción que estudian es el *cracking* catalítico de n-hexano, obteniendo buenos resultados en comparación con sólo trabajar con la zeolita en polvo.

En un artículo de Rownaghi, Ali et al.²⁶, habla también en la creación de un monolito *honeycomb* de poliamida-imida (Torlon) con zeolitas 13X y 5A incrustadas en las paredes para aplicaciones de adsorción de CO₂, fabricando este monolito mediante la formación de una pasta para su posterior impresión 3D. Este monolito presenta mejores rendimientos en comparación con las zeolitas en forma de polvo. También tienen otros artículos donde empleando una técnica parecida, elaboran otros monolitos de polímero pero empleando otros adsorbentes, como sílice soportada en aminas o MOFs.

1.9 Objetivos del estudio

El objetivo general de este trabajo será la elaboración de un diseño de soporte monolítico alternativo al *honeycomb*, elaborando diversos monolitos con este diseño alternativo con distintos polímeros mediante impresión 3D, para aplicarlo en el estudio de la actividad catalítica de la reacción CO-PROX usando la fase activa CuO/CeO₂.

Como objetivos específicos:

- Se comparará el rendimiento de un nuevo diseño de soporte monolítico con el diseño monolítico *honeycomb*.
- Se comparará el uso de polímeros termoestables y termoplásticos para la elaboración de los monolitos.

2. Detalles experimentales.

2.1 Polímeros empleados

En la Tabla 1 se encuentran los polímeros empleados y sus principales características:

Tabla 1: Polímeros empleados y alguna de sus principales características²⁷⁻³².

Nombre comercial	Empresa	Tipo polímero	Composición	Temperatura Fusión (°C)
VisiJet FTX Green®	3D Systems	Termoestable	Mezcla orgánica	-
ABS	Ultimaker	Termoplástico	Acrilonitrilo butadieno estireno	225-245
TPU 95A	Ultimaker	Termoplástico	Poliuretano termoplástico	220
CPE+	Ultimaker	Termoplástico	Copoliéster	-
PLA	Ultimaker	Termoplástico	Ácido poliláctico	145-160
Nylon	Ultimaker	Termoplástico	Poliamida	185-195

El polímero VisiJet FTX Green®, es un polímero termoestable que se sabe de trabajos previos que se puede emplear como material para construir monolitos²². El resto, son polímeros termoplásticos que se caracterizan para ver si se pueden aplicar como material de preparación de monolitos.

2.2 Preparación de los monolitos

Se han elaborado un total de 2 diseños distintos que serán denominados en este trabajo como:

- Monolito de canales libres: Libre.
- Monolito de placas: Placas.

2.2.1 Monolito de canales libres (Libre)

Este diseño es el más parecido a los monolitos *honeycomb* que se suelen emplear en las aplicaciones catalíticas corrientes. Constan de canales rectos de sección cuadrada de 2 mm de lado. El diseño externo del monolito se puede apreciar en la Figura 1.

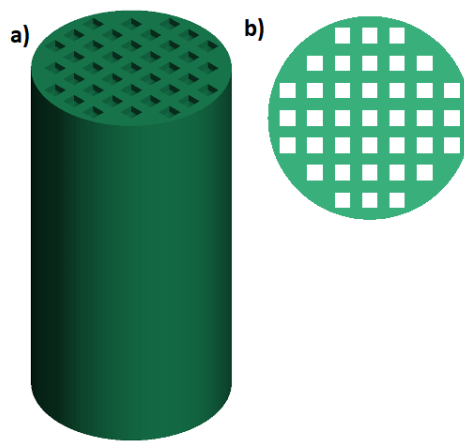


Figura 1: Diseño externo del monolito de canales libres. a) visión general de la parte externa del monolito. b) visión del monolito en su parte superior.

2.2.2 Monolito de placas (Placas)

Este diseño se basa en la elaboración de distintas placas que se irán uniendo una a la otra. En cada una de las placas hay filas de pequeñas cavidades donde se deposita el catalizador. Entre estas filas, hay aperturas por donde el flujo de gas podrá pasar a la siguiente placa. En la posterior placa, la disposición de las filas de cavidades variará de tal forma que el flujo de gas se lo encuentre directamente al pasar, produciéndose así una

alternancia de la posición de las filas de cavidades y de las aperturas siendo así sucesivamente hasta el final.

El diseño se puede apreciar en la Figura 2. El objetivo de esto es forzar a que el gas se encuentre con el catalizador en su trayectoria conforme avanza en el monolito, facilitando así la difusión de los reactivos desde el seno del gas hasta la fase activa.

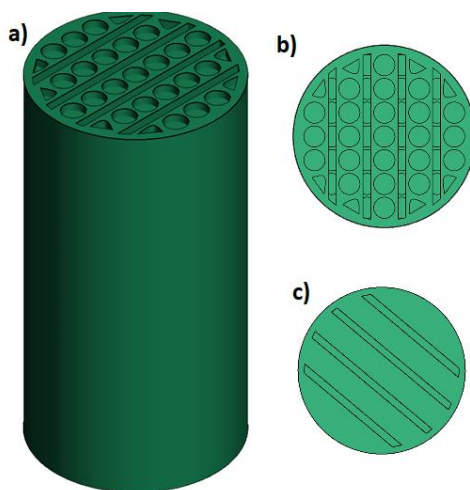


Figura 2: Diseño del monolito de placas a) visión general de la parte externa. b) vista superior, donde se puede apreciar la primera fila, las cavidades donde se deposita el catalizador y las ranuras que hay entre placas. A través de las ranuras, se puede apreciar parcialmente la segunda fila de placas. c) vista inferior, donde se pueden apreciar las ranuras de la última fila de placas.

Del diseño Libre, solo se han elaborado monolitos con la resina termoestable VisiJet FTX Green®, mientras que del diseño Placas, se han elaborado monolitos con todos los polímeros disponibles, tanto el termoestable (VisiJet FTX Green®) como los termoplásticos.

Los monolitos del polímero VisiJet FTX Green®, se han preparado mediante una impresora 3D modelo ProJet 1200 de SICNOVA 3D. Los monolitos de polímero termoplástico se han elaborado con la impresora 3D modelo Ultimaker 2+ de Ultimaker. Los diseños de cada monolito se han realizado con el programa Cubify Invent. Todos los monolitos diseñados tienen forma cilíndrica, con 26 mm de diámetro y 50 mm de longitud.

2.3 Síntesis de la fase activa CuO/CeO₂

El primer paso corresponde a la obtención de CeO₂ a partir de Ce(NO₃)₃*6H₂O (99.5% REacton®) mediante una mufla, calcinando el compuesto a una temperatura programada de 5°C/min hasta alcanzar los 500°C y manteniendo esta temperatura durante 4 horas³³.

Luego, para la impregnación de Cu, se parte de una disolución de 0.915g de Cu(NO₃)₂*2.5H₂O (≥98%, Sigma-Aldrich) disueltos en 2.5mL de agua destilada. Esta disolución, de color azul, se debe impregnar gota a gota en el CeO₂, mezclándolo continuamente, haciendo así una impregnación incipiente añadiendo toda la disolución a 5g de CeO₂³³.

Finalmente, la mezcla obtenida, que se puede ver en la Figura 3, se mete en la mufla previamente calentada a 200°C. La mezcla se mantiene a 200°C durante 1 hora, subiendo luego hasta los 400°C con una rampa de 2°C/min. De este proceso, se obtendrá el catalizador de CuO/CeO₂ de color marrón grisáceo. El catalizador obtenido tendrá una concentración de Cu del 5% en peso (w/w).



*Figura 3: Mezcla de CeO₂/ disolución de Cu(NO₃)₂*2.5H₂O en agua destilada.*

2.4 Impregnación de los monolitos con CuO/CeO₂

La impregnación de los monolitos se realiza mediante inmersión empleando una suspensión al 13% en peso (w/w) de CuO/CeO₂ en agua destilada para el caso de los monolitos de polímero termoestable y el monolito de PLA. Para los polímeros termoplásticos, debido a que se vio que había bastante hidrofobicidad en estos monolitos que dificultaba la circulación de la suspensión con agua destilada, se decidió prepararlo con etanol, a excepción del PLA que se disuelve con el etanol.

Durante la impregnación, los monolitos se recubren externamente con teflón, con la finalidad de evitar que se llene la pared externa de fase activa que no sería útil en la reacción. La suspensión se mantiene en agitación constante. El montaje experimental utilizado se puede ver en la Figura 4.

El procedimiento de impregnación fue similar para los 2 diseños de monolitos. Previamente a la impregnación, los monolitos se secan en estufa a 80°C para eliminar la humedad que puedan tener. Se moja previamente un poco la entrada del monolito para facilitar la entrada de la suspensión. Luego, se realizan dos inmersiones al monolito, orientando cada inmersión por un lado distinto y manteniéndolo sumergido en la suspensión durante 1-2 minutos. Se puede considerar finalizada la impregnación cuando la suspensión puede circular con cierta facilidad por el interior del monolito.

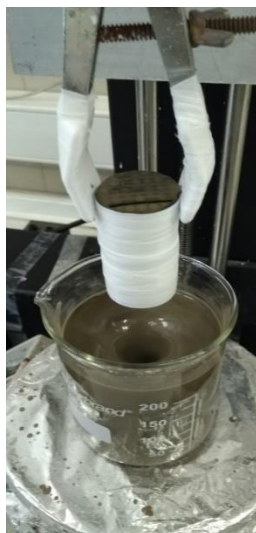


Figura 4: Montaje realizado para la impregnación de los monolitos con CuO/CeO_2 .

2.5 Tratamiento térmico de los monolitos impregnados

Este procedimiento se lleva a cabo con la finalidad de estabilizar y adherir la fase activa dentro de los monolitos. El monolito Libre se deja secar durante 24 horas en rotación, sujetándolos de forma horizontal a temperatura ambiente para evitar pérdidas de fase activa por la acción de la gravedad y conseguir una mejor homogeneidad. Los monolitos Placas se secan en posición vertical y en estático, para que la fase activa se quede dentro de las cavidades que contienen las placas.

A continuación, al monolito de polímero termoestable se les somete a un tratamiento térmico en mufla y en atmósfera de N₂ empleando un programa de temperaturas consistente en una rampa de 5°C/min hasta llegar a los 150°C, manteniendo esta temperatura durante 2 horas y luego volviendo a calentar a 250°C con una rampa de 2.5°C/min, manteniendo la temperatura de 250°C durante 2 horas.

Para el resto de monolitos termoplásticos, se hace también un tratamiento térmico en mufla y en atmósfera de N₂, empleando un programa de temperaturas con una rampa de 5°C/min hasta llegar a los 150°C manteniendo 1 hora la temperatura constante. Luego, se someten los monolitos termoplásticos a un tratamiento térmico en mufla, con atmósfera de aire a 150°C durante 1 hora para estudiar la resistencia del monolito.

2.6 Técnicas de caracterización

Mediante el uso de instrumentación disponible en la Universidad de Alicante, se realiza un estudio de las propiedades tanto de los polímeros como de la fase activa. Estas técnicas de caracterización empleadas, su finalidad y su instrumentación respectivamente son:

2.6.1 Termogravimetría (TG) y Análisis Térmico Diferencial

La termogravimetría es una técnica térmica que mide la variación de la masa que se produce en una muestra cuando a esta se le somete a un programa de temperaturas determinado³⁴. Sus principales aplicaciones son en estudios de descomposición, de estabilidad térmica, de composición química o de pureza^{34,35}.

El análisis térmico diferencial también es una técnica térmica con un programa de temperaturas determinado, pero en este caso, se mide las temperaturas de la muestra y de un material de referencia, obteniendo así una diferencia de temperatura, ΔT , que se representa en función del tiempo o de la temperatura de la muestra^{34,35}. Su principal aplicación es en la detección de cambios físicos y químicos como transiciones de fase, transiciones vítreas, oxidaciones, etc^{34,35}.

En ambos casos, hay que tener en cuenta una serie de factores, como la atmósfera con la que se trabaja, la velocidad de calentamiento, el tipo de muestra con que se trabaja, la cantidad de este, etc.^{34,35}

Se aplicará a los 6 polímeros empleados para la elaboración de los monolitos, para calcular la temperatura máxima de trabajo y para establecer el mejor tratamiento térmico a aplicar mediante el uso del equipo SDT 2960, Simultaneous DSC-TGA, TA instruments.

2.6.2 Micro-Fluorescencia de rayos X (μ -FRX)

Se trata de una técnica no-destructiva con la que podremos realizar un mapeo químico a una superficie de poco tamaño y localizada con una elevada resolución superficial del orden de los μm^3 . Esta técnica permite detectar tanto cualitativamente como cuantitativamente elementos químicos en la superficie de la muestra³⁴.

Esta técnica está basada en la interacción de la materia con un haz de rayos X^{37,38}. El proceso de fluorescencia se puede explicar en dos pasos. El primero sería la excitación de la muestra. Una fuente externa irradia la muestra con rayos X (radiación primaria). Una vez la muestra ha absorbido una definida cantidad de energía de la radiación primaria en función del elemento con el que interactúa, se produce la expulsión de un electrón situado en un orbital interno, siendo esto posible gracias a la alta energía de los rayos X^{34,37,38}. El segundo paso sería la emisión. La muestra, que se encuentra en un estado excitado, tiene tendencia a volver a un nivel de menor energía. Para ello, libera energía mediante el salto de un electrón de un nivel superior de energía a uno inferior. Esta energía liberada, se manifiesta en forma de onda^{37,38}. Esta radiación tendrá una energía que depende del elemento y una intensidad que depende de la concentración en la superficie de este³⁸. Esta radiación, llamada radiación secundaria, se detecta y se procesa para la obtención de la información proporcionada. El proceso se puede ver esquematizado en la Figura 5.

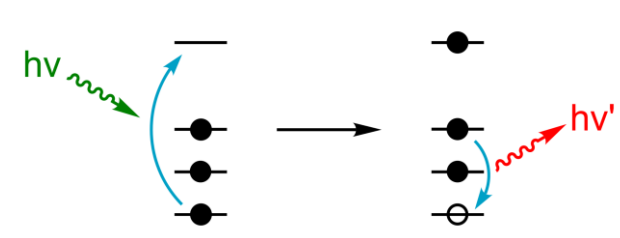


Figura 5: Esquema de un proceso de fluorescencia, siendo la onda verde la radiación primaria y la roja la fluorescente³⁹.

En este trabajo fue empleada para la caracterización del catalizador y para calcular las cantidades cualitativas y cuantitativas en % peso (w/w) de CeO₂ y CuO. Se emplea el equipo Orbis Micro-XRF Analyzer de EDAX.

2.6.3 Adsorción de N₂ a -196°C

La finalidad de esta técnica es analizar la porosidad de un sólido mediante la elaboración de isothermas de adsorción, que son representaciones gráficas de la cantidad de gas adsorbido en función de la presión de este.

Para realizar las isothermas, se pone en contacto un gas con la muestra previamente desgasificada, produciéndose una ganancia de peso y una pérdida de la presión del gas debido a que el gas se adsorbe sobre la muestra. Para medir estas variaciones, se suele emplear tanto instrumentación gravimétrica para mediar la ganancia de masa como instrumentación manométrica para medir las variaciones de volumen⁴⁰. Se trabaja con una temperatura y un volumen conocidos⁴⁰.

El gas empleado es N₂, que es el gas que usualmente se emplea para una caracterización general de la porosidad. Además de N₂, también se pueden emplear otros gases como He, Ar o CO₂ debido a las características que deben cumplir como adsorbatos, que son una gran inercia química, una elevada presión de saturación y ser lo más esférico posible⁴⁰. Antes de realizar las isothermas de adsorción de N₂ a -196°C, las muestras de desgasifican a 150°C en vacío durante 4 horas.

Una teoría muy empleada para fisisorciones es la de Brunauer, Emmet y Teller (BET) y es empleada en adsorciones multicapa⁴⁰. La ecuación de BET se puede expresar de la siguiente forma:

$$\frac{P/P_0}{n(1 - P/P_0)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{(C - 1)}{n_m C} * \frac{P}{P_0}$$

Donde P es la presión, P₀ es la presión de saturación, n es la cantidad de moles adsorbidos, n_m es la cantidad de moles adsorbidos en la monocapa y C es un parámetro relacionado con el calor de adsorción. Esta teoría se cumple solo en intervalos de P/P₀ entre 0.05 y 0.35⁴⁰.

Si se representa $\frac{P/P_0}{n(1-P/P_0)}$ en función de $\frac{P}{P_0}$, se pueden obtener los valores de C y n_m .

Este último es idóneo para el cálculo de la superficie específica que viene definido por la siguiente fórmula:

$$S = n_m * a_m * N_{av} * 10^{-21} (m^2/g)$$

Donde a_m es el área de una sola molécula de adsorbato, que para el nitrógeno a -196°C es de 0.167nm^2 , y N_{av} es el número de Avogadro⁴⁰.

Se usa esta técnica con la finalidad de calcular las superficies específicas de CeO_2 y de la fase activa CuO/CeO_2 , empleando el equipo Autosorb-6B, de Quantachrome.

2.6.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se trata de una técnica no destructiva que proporciona imágenes de la morfología externa y de relativa alta calidad de las muestras analizadas. Es una técnica aplicada a diversas disciplinas de la ciencia⁴¹.

Esta técnica se basa en hacer en generar un haz de electrones de energía controlada (5-30 KeV) para desplazar este haz a lo largo de la muestra, haciendo así un barrido^{41,42}. Durante el barrido, algunos electrones interactúan con la materia y estos pierden energía de forma apreciable³⁷. Como resultado, se pueden generar electrones secundarios o electrones retrodispersados, que son electrones originados por diferentes fenómenos, pero ambos tipos de electrones se pueden detectar y sirven para obtener las imágenes.^{37,42}.

También durante la prueba se generan rayos X que sirven para hacer un mapeo que sirve para identificar los elementos presentes, y calcular sus concentraciones⁴¹. Esto se produce debido a la excitación de los electrones de los niveles energéticos más internos de los átomos, que para recuperar su estado fundamental, un electrón más externo del átomo pasa a ocupar un estado más interno y la energía liberada se emite en forma de rayos X. Cada átomo por tanto, tendrá unas emisiones de rayos X características^{37,41,42}.

Se emplea para obtener imágenes de la superficie tanto de los monolitos impregnados como de la fase activa en forma de polvo y para realizar un mapeo químico. Se realiza con un microscopio HITACHI S-3000N.

2.6.5 Difracción de rayos X (DRX)

Es un método no-destrutivo empleado en la caracterización de la estructura cristalina del material desde un punto de vista tanto cualitativo como cuantitativo (tamaños de cristales, simetría del cristal, asignación de familias de planos, obtención de parámetros de red)⁴³. Al igual que en la microfluorescencia, se emplean rayos X, pero para esta técnica se limita al uso de rayos X de entre 0.1 Å y 25 Å, siendo estas longitudes de onda similares a las distancias interatómicas de los materiales cristalinos^{37,43}.

Esta técnica está basada en el fenómeno de dispersión, que son desviaciones que se producen en la dirección de propagación de la onda electromagnética cuando su parte eléctrica colisiona con un electrón³⁷. Cuando esto sucede en una red cristalina, se pueden producir fenómenos de interferencia entre las distintas dispersiones producidas debido al orden que presentan los átomos dentro de una estructura cristalina, orden que se repite de forma periódica^{37,43}. Aunque la mayoría de las interacciones serán destructivas, hay otras que son constructivas, siendo esto posible por el orden que hay en los cristales. Este fenómeno es conocido como difracción y viene descrito por la ley de Bragg^{34,37,43}:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

Siendo n un número entero denominado orden de difracción, λ la longitud de onda de la radiación empleada, d_{hkl} la distancia entre dos planos consecutivos θ el ángulo de incidencia de la radiación. La Ley de Bragg considera que la dispersión producida es elástica, es decir, que no hay pérdidas de energía. La Figura 6 relaciona de una manera visual la ley de Bragg y la difracción:

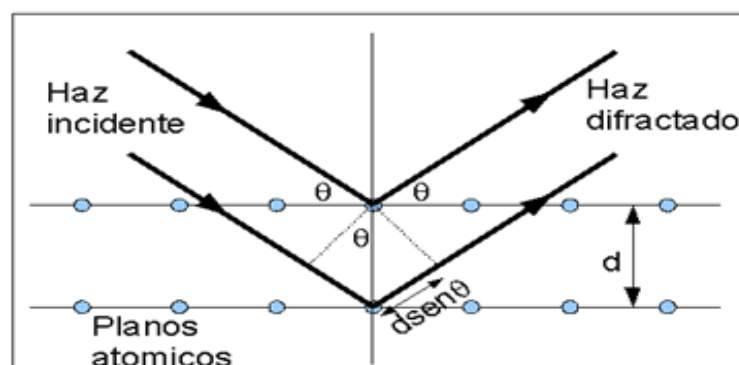


Figura 6: Fenómeno de difracción elástica en un sistema cristalino⁴⁴.

Su finalidad es la de obtener datos acerca de la estructura de la fase activa en forma de polvo e impregnada en los monolitos. Se emplea un difractor Rigaku Miniflex II.

2.6.6 Espectroscopía Raman

Se trata de una técnica no destructiva y se puede aplicar a cualquier muestra independientemente de su estado. Sus aplicaciones son básicamente obtener información de la estructura y de la naturaleza de la muestra⁴⁵.

El efecto Raman se produce cuando se índice una luz a la muestra y hay una parte de esta que no es absorbida por el material, sufriendo el efecto de dispersión³⁷. En general, si la onda dispersada presenta la misma frecuencia que la onda con la se incide la muestra (dispersión elástica) se produce el efecto Rayleigh^{37,46}. En cambio, si la luz dispersada presenta una nueva frecuencia, (dispersión inelástica) se trata del efecto Raman. Esto es debido a que interacción de la luz con el material crea o destruye vibraciones moleculares en este^{34,44}. Cuando se crean vibraciones moleculares, se llama efecto Raman Stokes y cuando se destruyen, se llama efecto Raman anti-Stokes^{37,46}. Se puede ver un diagrama que representa todo esto en la Figura 7.

Normalmente las Stokes presentan más intensidad, por lo que son las que usualmente se utilizan para obtener información pudiendo ignorar las anti-Stokes ya que suministran la misma información^{34,37}. Estas nuevas vibraciones tienen asociadas frecuencias que son características de la muestra y de su estructura^{34,37}. Debido a que se trata de un fenómeno de baja probabilidad, es decir, que muy pocos de los fotones emitidos por una fuente provocarán el efecto Raman, el uso de láseres es habitual debido a que emiten un haz de elevada intensidad y monocromática. Aun así, hay que tener en cuenta que otros fenómenos como la fluorescencia pueden ocurrir si el láser es de elevada energía⁴⁶.

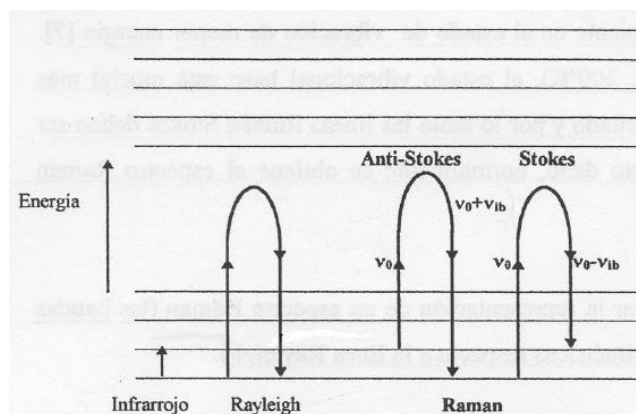


Figura 7: Diagrama representativo de los efectos Rayleigh, Raman Stokes y Raman anti-Stokes⁴⁶.

Se usa en el estudio de la estructura de la fase activa en polvo e impregnada en el monolito Libre mediante la obtención de los modos vibracionales⁴⁵. El instrumento empleado es un espectrofotómetro Raman modelo Bruker RFS/100.

2.7 Estudio de la actividad catalítica

La actividad catalítica de los dos tipos de monolito se estudió en un reactor cilíndrico y horizontal, conectándose a 2 termopares, que controlan la temperatura del horno y la del monolito. Conectado a la salida de los gases del reactor, hay conectado un cromatógrafo de gases Alinet Technologies 6890N que contiene dos columnas (Porapak Q 80/100 para separar CO₂ y Molecular Sieve 13X para separar O₂ y CO) y que emplea un detector de conductividad térmica (DCT). El reactor y el cromatógrafo empleados se pueden ver en la Figura 8.

Se realizaron experimentos con flujos totales de 50, 100, 150 y 200 ml/min fijados con la ayuda del controlador de flujo másico MFC Bronckhost, Las concentraciones de los gases fueron (expresado en % mol) de 2% de CO, 2% de O₂, 30% de H₂ y el resto de He. Se aplicó un programa de temperaturas consistente en una rampa de calentamiento de 2°C/min hasta llegar a los 220°C, manteniéndose a esta temperatura durante 10 min.

La formación de los productos y el consumo de los reactivos se detectan mediante las variaciones de la conductividad térmica que se registran y clasifican según el tiempo de salida de los compuestos químicos, estableciendo una relación entre el valor integrado de la señal y la cantidad presente en la corriente del correspondiente compuesto. Las

variaciones de conductividad térmica que nos interesan serán las correspondientes al CO, al O₂ y al CO₂ que se forme durante la reacción CO-PROX. A partir de las distintas concentraciones medidas se determinan los siguientes parámetros:

$$\text{Conversión CO (\%)} = \frac{(CO)_{\text{entrada}} - (CO)_{\text{salida}}}{(CO)_{\text{entrada}}} * 100$$

$$\text{Selectividad CO (\%)} = \frac{(CO)_{\text{entrada}} - (CO)_{\text{salida}}}{(O_2)_{\text{entrada}} - (O_2)_{\text{salida}}} * 50$$

La selectividad se multiplica por 50 y no por 100 debido al factor estequiométrico de la reacción CO-PROX ($CO_{(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$).



Figura 8: a) Reactor empleado para la reacción CO-PROX y b) Cromatógrafo de gases Alinet Technologies 6890N.

3. Resultados.

3.1 Caracterización de los polímeros termoplásticos

3.1.1 Termogravimetría (TG) y Análisis Térmico Diferencial (ATD)

Los termogramas de los polímeros termoplásticos indican que pueden estar sufriendo pérdidas de volátiles, especialmente el Nylon, a temperaturas que los monolitos alcanzarían en el reactor (220°C), pudiendo esto afectar a la estabilidad del monolito. Sin embargo, cuando se analiza el termograma completo, se puede observar que la degradación de estos no se produce hasta alcanzar temperaturas superiores a los 300°C o en algunos polímeros termoplásticos a más de 400°C. Se pueden ver los resultados en la Figura 9.

Sin embargo, hay que tener en cuenta la temperatura de fusión de cada polímero, debido a que los materiales termoplásticos se pueden fundir antes de degradarse²⁰, por lo que limitaría la temperatura del reactor y de los tratamientos térmicos. Para ello, se ha intentado determinar mediante análisis térmico diferencial (ATD) a qué temperatura se producirá la fusión, intentando detectar un pico hacia abajo, característico de los procesos endotérmicos que se estudian en ATD^{34,35}. Teniendo en cuenta las temperaturas disponibles en las fichas técnicas, para el Nylon y el PLA se puede detectar la formación un pico de un proceso endotérmico a una temperatura aproximada a la de la temperatura de fusión indicada en la ficha técnica, siendo para el Nylon de 190°C y para el PLA de 150°C. Para el CPE+, se detectó un ligero pico a valores próximos a los 235°C, por lo que decidimos interpretarlo como su posible temperatura de fusión. Estos resultados se pueden ver en la Figura 10.

Para el resto, no fue posible su detección, por lo que se tuvo en cuenta la temperatura indicada en las fichas técnicas.

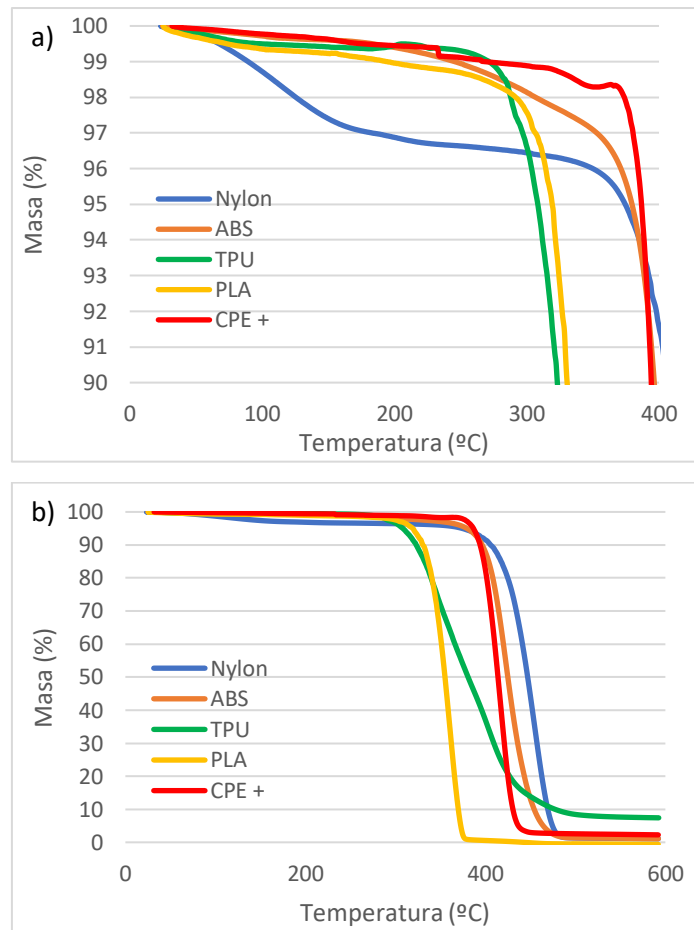


Figura 9: a) Termogramas de los polímeros termoplásticos con pérdida del 10% de la masa inicial en atmósfera de N_2 . b) Termograma completo de los polímeros termoplásticos en atmósfera de N_2 .

En resumen, la temperatura de fusión, y que debería ser la temperatura límite de trabajo de cada polímero, se puede ver en la Tabla 2:

Tabla 2: Temperatura límite de trabajo de cada polímero.

Polímero	Temperatura fusión (°C)
Nylon	190
PLA	155
CPE +	235
ABS	235
TPU	220

Estos resultados, justifican el tratamiento del apartado 2.5 para los polímeros termoplásticos que, una vez impregnados, se les realiza un tratamiento con nitrógeno a

150°C para no llegar a la temperatura de fusión de ningún polímero y otro posterior de aire a 150°C durante 1 hora para estudiar si los monolitos son capaces de resistir elevadas temperaturas.

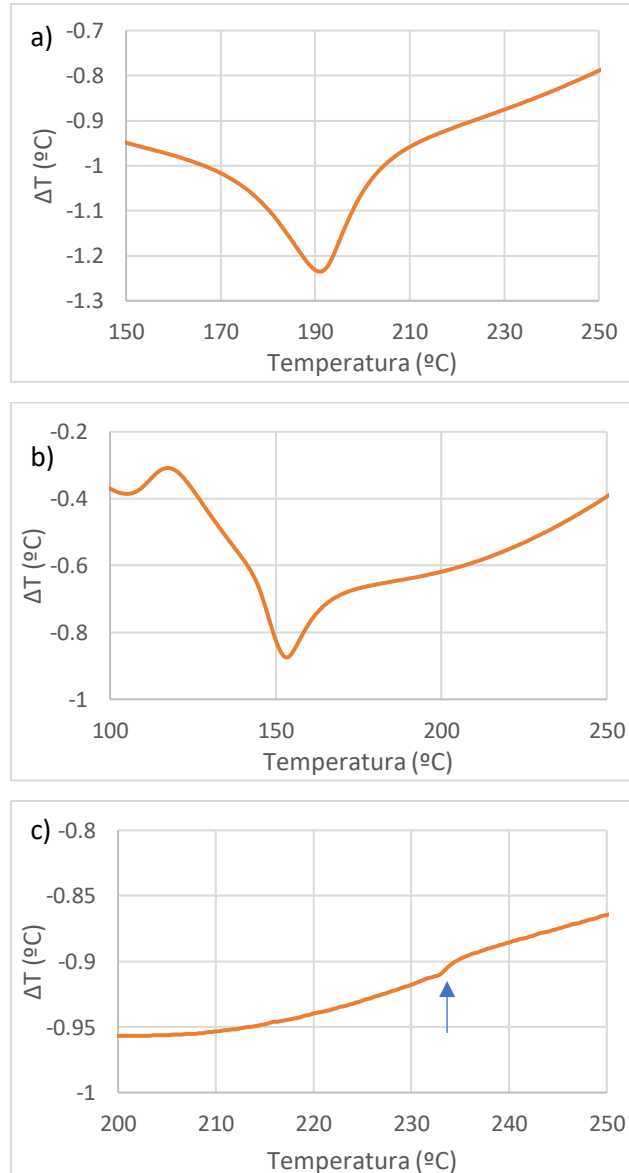


Figura 10: Análisis térmico diferencial en atmósfera de N_2 para los polímeros a) Nylon b) PLA c) CPE + (la flecha indica el posible proceso endotérmico relacionado con la fusión del polímero CPE +).

3.1.2 Caracterización de los monolitos termoplásticos

Antes de la impregnación de la fase activa, los monolitos se someten a un tratamiento térmico en una estufa a 80°C para eliminar la humedad, tal y como se indica en el apartado 2.4, pero en este caso sirvió también para ver algunos problemas que presentaban los monolitos.

Sabiendo las dimensiones previas que presentaba cada monolito, se observó que para los monolitos de PLA, Nylon, CPE+ y especialmente el ABS, habían cambios en las dimensiones bastante significativos, que indicaría que puedan sufrir grandes cambios en la estructura cuando se trabaje a mayor temperatura. El TPU fue el que menor cambio de dimensiones sufrió. Estos cambios en las dimensiones se resumen en la Tabla 3.

Tabla 3: Cambio dimensionales de los monolitos termoplásticos. Las siglas T.T. significan tratamiento térmico.

Monolito	Longitud antes T.T. (cm)	Longitud después T.T (cm)	Variación de la longitud (%)	Diámetro antes T.T (cm)	Diámetro después T.T (cm)	Variación del diámetro (%)
Nylon	5,008	4,948	-1,2	2,598	2,562	-1,4
PLA	4,988	5,104	2,3	2,646	2,580	-2,5
CPE +	4,982	5,226	4,9	2,624	2,588	-1,4
ABS	4,978	5,548	11,5	2,640	2,546	-3,6
TPU	4,982	4,978	-0,08	2,580	2,596	0,6

Además para el monolito ABS, se observaron fracturas, tal y como se puede ver en la Figura 11 y por tanto se descartó este monolito para la impregnación.

Luego, durante las impregnaciones de los monolitos, también se apreció problemas en general para todos los monolitos debido a que la ganancia de fase activa era muy poca y era necesario la realización de diversas impregnaciones. Para el caso del monolito de TPU, al ver que la ganancia no mejoraban tras realizar diversas impregnaciones y que la impregnación era costosa tanto empleando agua como etanol, también se decidió descartar este monolito para el posterior estudio de la actividad catalítica.

Para el resto de monolitos, cuando se decidió realizar el posterior tratamiento térmico a la impregnación explicado en el apartado 2.5, vimos que, o en el tratamiento con N₂ o con aire, los monolitos sufrían algunos cambios estructurales importantes, como deformaciones, y también se observó que la ganancia de fase activa era poca en

comparación con el monolito termoestable debido a que la adhesión de la fase activa sobre las paredes del monolito no eran muy grande.

Por tanto, viendo las dificultades aparecidas y viendo las condiciones del estudio de la actividad catalítica, donde se pueden alcanzar temperaturas de 220°C, se decidió descartar estos monolitos para el estudio y se decidió seguir únicamente con el polímero termoestable.



Figura 11: Monolito de ABS tras tratamiento térmico a 100°C donde se aprecian las fracturas formadas.

3.2 Caracterización del polímero termoestable

3.2.1 Termogravimetría (TG)

Se ha analizado mediante termogravimetría el polímero termoestable en atmósfera de N₂ y el resultado obtenido se observa en el Figura 12.

En el gráfico se puede evidenciar como entre 130°C y 200°C, se produce una ligera pérdida de masa posiblemente debido a la emisión de compuestos volátiles, lo que evidencia que es necesario un tratamiento térmico para estabilizar el polímero termoestable antes de incorporar la fase activa. También se puede observar que, a partir de los 320°C aproximadamente, se produce la degradación del polímero, por lo que el

tratamiento térmico al que se somete, sólo llega a los 250°C. Con estos datos se justifica el procedimiento que se debe seguir en el apartado 2.5.

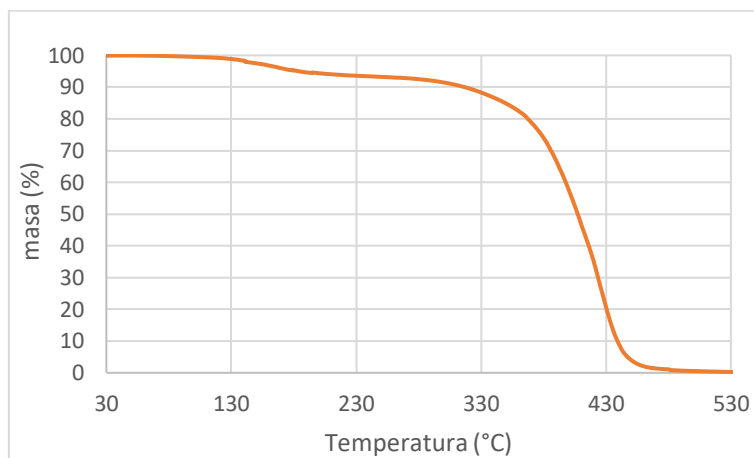


Figura 12: Termograma realizado en N₂ del polímero termoestable.

Para justificar que el polímero se estabiliza, se vuelve a obtener un termograma en atmósfera de aire, para simular condiciones más reales, obteniéndose el termograma de la Figura 13. Con este termograma, se justifica como el polímero termoestable, una vez tratado térmicamente en nitrógeno, no tiene pérdidas de materia (volátiles) significativas a temperaturas inferiores de 220°C, que es la temperatura máxima que alcanza los ensayos de actividad catalítica. Este tipo de polímero no se ha analizado mediante ATD para detectar su temperatura de fusión debido a que este tipo de polímero se degrada antes de fundirse²⁰. Además de todo esto, en los monolitos del polímero termoestable, no se observó ningún cambio significativo en la estructura durante los experimentos a diferencia de los monolitos de polímero termoplástico.

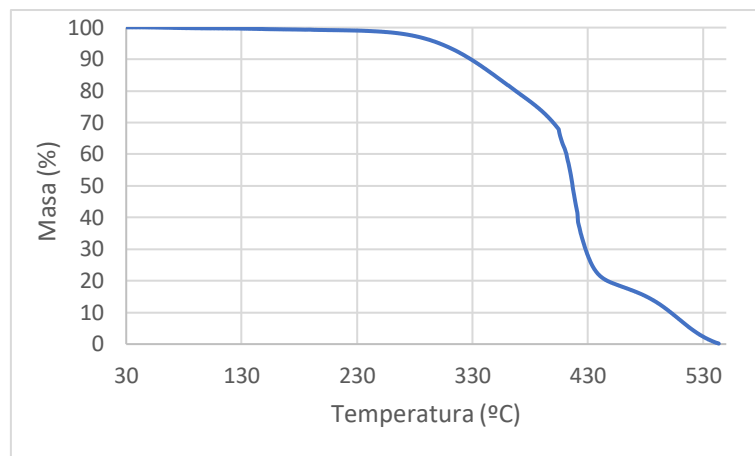


Figura 13: Termograma realizado en aire del polímero termoestable previamente tratado en atmósfera de nitrógeno a 250°C.

3.3 Caracterización de la fase activa CuO/CeO₂ en forma de polvo

3.3.1 Micro-Fluorescencia de rayos X (μ-FRX)

Con esta técnica, se determinará si la fase activa preparada es la deseada, que es con una concentración del 5% en peso (w/w) de Cu en CuO/CeO₂. En total, se realizan 4 muestreos a la fase activa resumiendo los resultados en la Tabla 4.

Tabla 4: Cantidades en % peso (w/w) de Cu en la fase activa CuO/CeO₂.

Muestreo	% Peso Cu
1	4,5
2	4,5
3	5,1
4	4,7
Media ± Desviación	4,7 ± 0,3

Por tanto, la composición de la fase activa es la deseada, que era de un 5% en peso (w/w) de Cu.

3.3.2 Adsorción de N₂ a -196°C

A partir de las isothermas de adsorción que aparecen en la Figura 14, se estudia la porosidad del CeO₂ y de la fase activa CuO/CeO₂ y se determinan las diferencias que hay entre ellos. Se puede observar que ambas isothermas presentan cierta simetría ya que ambas curvas tienen la misma morfología e incluso una curva de histéresis, pero las diferencias de cantidad adsorbida en función de la presión parcial podrían indicar cambios en la porosidad del material.

Por tanto, cuando se aplique la teoría BET, los resultados obtenidos de área superficial serán diferentes, tal y como se puede ver en la Tabla 5.

Tabla 5: Superficie específica del CeO₂ y de la fase activa CuO/CeO₂.

Muestra	Superficie específica (m ² /g)
CeO ₂	77
CuO/CeO ₂	66

Con esto, se puede demostrar que la superficie específica de la fase activa, en comparación con el CeO₂, disminuye debido a que parte de la porosidad del CeO₂ queda recubierta por el CuO, lo que indicaría que están en contacto, favoreciendo la actividad de la fase activa.

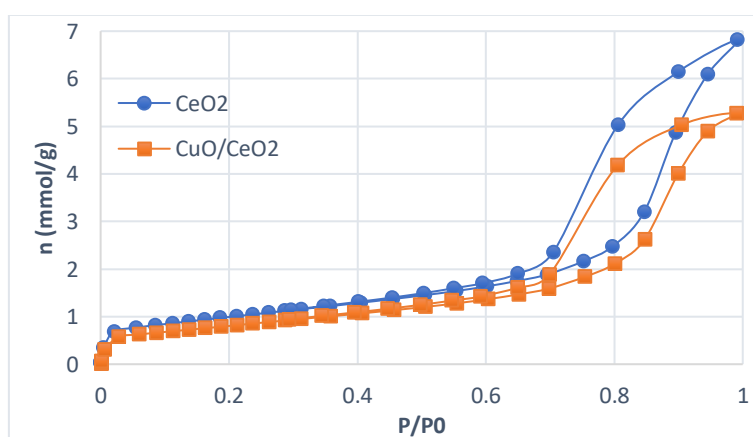


Figura 14: Isothermas de adsorción de N₂ a -196°C de CeO₂ y de la fase activa CuO/CeO₂.

3.3.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El objetivo de la obtención de imágenes de la fase activa es ya no solo obtener la imagen en sí, sino aplicar un mapeo químico para detectar la presencia de los elementos Ce y Cu en la superficie de la fase activa y estudiar su distribución. La imagen del SEM y el correspondiente mapeo químico se pueden ver en la Figura 15. Se puede ver como el Ce está presente en toda la superficie de la fase activa, cosa lógica teniendo en cuenta que es el elemento mayoritario. El Cu, por su parte, se encuentra distribuido por toda la superficie de la fase activa de forma homogénea, cosa que indicaría que no se ha producida la sinterización de este durante la síntesis y se debería esperar que el rendimiento de la fase activa fuese bueno.

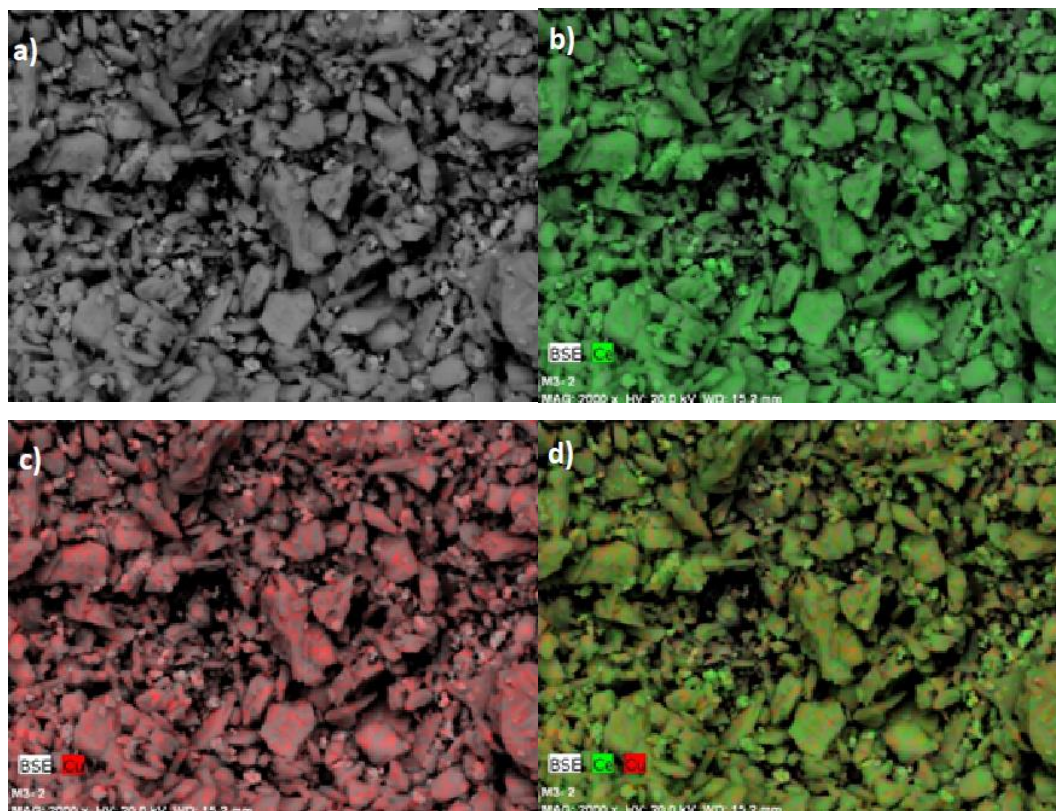


Figura 15: a) Imagen obtenida mediante SEM para la fase activa en forma de polvo b) Mapeo químico del cerio presente en la fase activa y su distribución c) Mapeo químico del cobre presente en la fase activa y su distribución d) Mapeo químico en conjunto del cerio y el cobre.

3.4 Caracterización de la fase activa CuO/CeO₂ impregnada en el monolito termoestable

3.4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se obtuvieron imágenes SEM para estudiar el recubrimiento del interior de los monolitos Placas y Libre. Para el monolito de Placas, se puede ver cómo tanto las paredes externas como las cavidades con fase activa presente. En el caso del monolito Libre, se ve fase activa por las paredes internas de sus canales. Estas imágenes se pueden ver en la Figura 16.

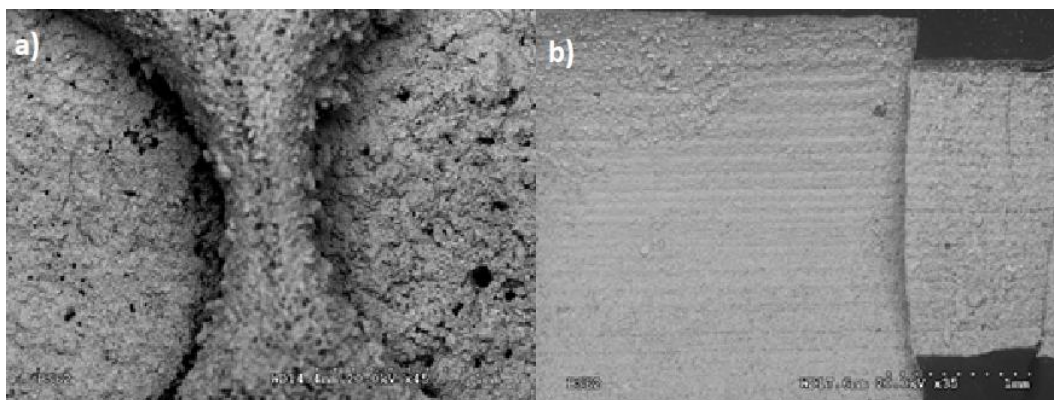


Figura 16: Imágenes obtenidas por SEM de los monolitos a) Placas y b) Libre.

Luego, se obtuvieron los mapeos químicos para la detección de los elementos Ce y Cu y determinar su distribución a la fase activa impregnada tanto en el monolito Placas como en el monolito Libre. Esto se puede ver en la Figura 18. Las imágenes obtenidas por SEM (Figura 18, a y b), corresponden, para el monolito Libre, de fase activa presente en la pared de uno de sus canales y para el monolito de Placas, de la fase activa dentro de una de sus cavidades.

En los correspondientes mapeos químicos (Figura 18, c-h) para ambos monolitos, se ha comprobado como el Ce es el elemento mayoritario y como se encuentra presente sobre toda la fase activa, y por tanto, sobre las paredes de los monolitos. También se ha visto que la presencia de Cu es menor en comparación con el Ce, pero esta se distribuye en ambos monolitos sobre la superficie de la fase activa y de forma homogénea.

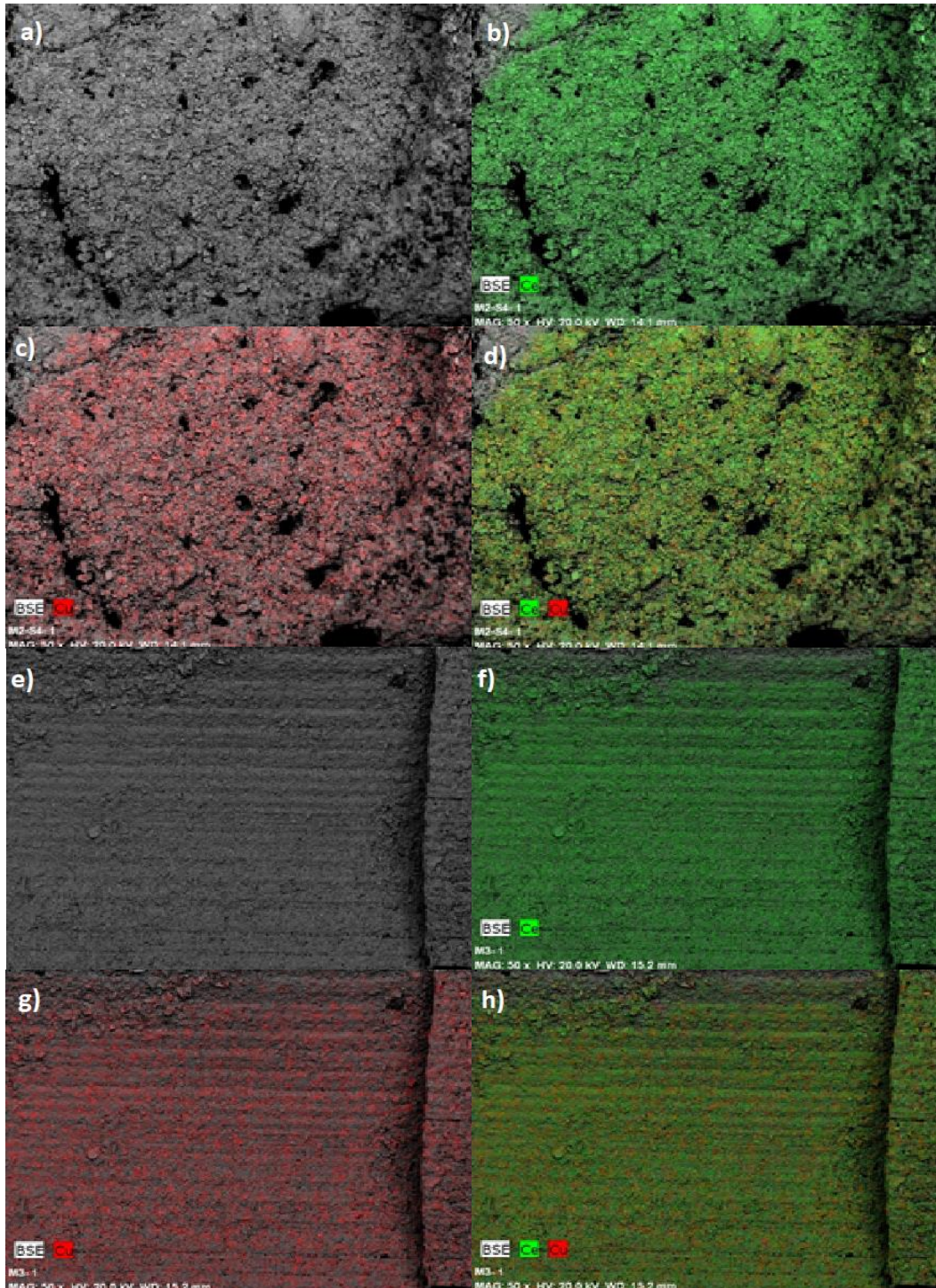


Figura 17: Imagen obtenida mediante SEM para la fase activa a) En el monolito Placas e) En el monolito Libre. Mapeo químico del cerio presente en la fase activa y su distribución b) en el monolito Placas, f) en el monolito Libre. Mapeo químico del cobre presente en la fase activa y su distribución c) en el monolito Placas, g) en el monolito Libre. d) Mapeo químico en conjunto del cerio y el cobre: d) en el monolito Placas h) en el monolito Libre.

3.4.2 Difracción de rayos X (DRX)

Se realizan un total de tres difractogramas, una a la fase activa en forma de polvo, otro al polímero termoestable y otra a la fase activa una vez está impregnada. En la Figura 18 se pueden ver los correspondientes difractogramas.

Se ha consultado en la base de datos RRUFF y en artículos⁴⁷⁻⁵², las intensidades en función de 2θ para el CuO y para el CeO₂, sabiendo que ambos presentan estructuras de tenorita y de fluorita respectivamente^{49,50,52,53}. Para ello, hemos tenido en cuenta que el haz de Rayos-X del experimento DRX ha sido el mismo en todos los casos consultados (Cu K α $\lambda=0.15418$ nm). Estos datos se recogen en la Tabla 6.

Tabla 6: Valores de 2θ para los difractogramas del CeO₂ y del CuO donde la señal de intensidad es un pico máximo.

Valor de 2θ (°)	Material	Plano (hkl)
28,5	CeO ₂	111
33,1	CeO ₂	200
35,7	CuO	111
39	CuO	200
47,6	CeO ₂	220
56,5	CeO ₂	311

Teniendo en cuenta los valores de la Tabla 6, se puede ver con facilidad las señales correspondientes al CeO₂ en la Figura 18 a, pero no se puede apreciar de forma correcta las de CuO debido posiblemente no solo a su baja concentración, sino también a su elevada dispersión por toda la superficie del CeO₂^{51,53}.

En cuanto a las fase activa impregnada en el monolito (Figura 18 b), se aprecian también los pico correspondientes al CeO₂ si los comparamos con los datos de la Tabla 6 y con el difractograma de la fase activa en forma de polvo (Figura 18 a) y no se aprecian ningún tipo de desplazamiento de los picos. Esto indicaría que la estructura tipo fluorita del CeO₂ se mantiene cuando se impregna la fase activa en el monolito. Únicamente se aprecia que la intensidad de los picos del difractograma de la fase activa impregnada se reduce. Esto es debido a la presencia del polímero, que actúa como ruido de fondo, tal y como se puede ver es su correspondiente difratograma (Figura 18 c).

Los picos correspondientes al CuO no se pueden ver debido a que sus valores de 2θ no son apreciable como se puede ver en la Figura 18 a y a que hay demasiado ruido de fondo procedente del blanco (polímero).

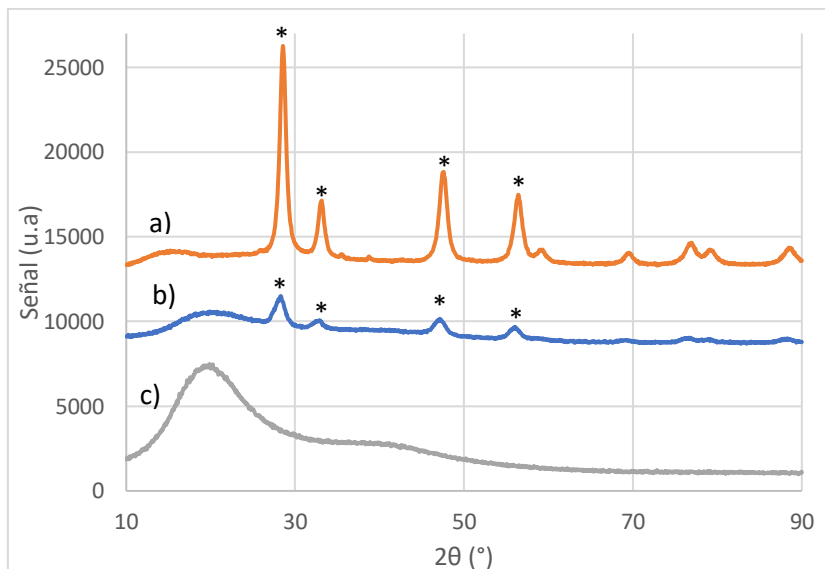


Figura 18: a) Difractograma de la fase activa CuO/CeO₂. b) Difractograma de la fase activa impregnada en el monolito c) Difractograma del polímero termoestable. Los picos marcados (*) corresponden al CeO₂.

3.4.3 Espectroscopía Raman

Se ha analizado mediante espectroscopía Raman la fase activa CuO/CeO₂ en polvo y cuando se encuentra impregnado en el monolito Libre. En la Figura 19 se representan ambos espectros.

Los máximos para el CuO/CeO₂ en polvo y dentro del monolito aparecen respectivamente a unos valores de número de onda de 455 y 460 cm⁻¹ respectivamente como se ve en la Figura 19. Como se ha dicho anteriormente, las frecuencias de vibración, que dependen del número de onda, son características de la muestra, es decir, de su composición y estructura³⁴.

Estos número de onda se han comparado con el número de onda con el pico más intenso para el CeO₂ (465 cm⁻¹). Está relacionado con el modo F_{2g} característico del CeO₂, y en general de las estructuras de fluorita, asignado a los estiramientos simétricos (*symmetric stretching*) del enlace Ce-O^{50,52,54}. Este número de onda suele puede

desplazarse a otros números de onda en función del cambio estructural que pueda sufrir^{50,52,54}. De cada espectro obtenido, se pueden sacar diferentes conclusiones.

En el caso de la fase activa en forma de polvo, el número de onda se encuentra ligeramente desplazado respecto al valor de referencia. Este desplazamiento no solo está influenciado por la interacción que se produce entre el CuO y el CeO₂, sino también por la presencia de Cu²⁺, generándose vacantes de oxígeno que afectan a la estructura, deformándose esta y produciéndose el desplazamiento del pico respecto al valor del CeO₂ puro^{50,52}

Del polvo impregnado en el monolito Libre, se puede asumir que entre el polímero y el catalizador se establece una interacción, aunque débil debido a que el número de onda no sufre un gran desplazamiento respecto al número de onda del CuO/CeO₂ en polvo. También se puede ver como la intensidad del máximo de la fase activa impregnada en el monolito respecto a su valor en polvo es menor debido a la interferencia del monolito.

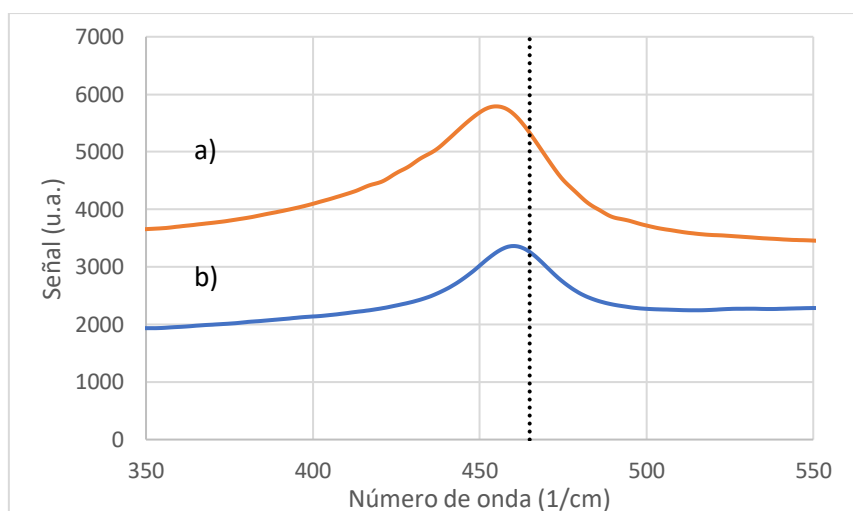


Figura 19: Espectros Raman de CuO/CeO₂: a) en polvo (naranja) y b) impregnado en el monolito Libre (azul). La línea discontinua corresponde al valor de referencia del CeO₂ (465 cm⁻¹).

3.5 Estudio de la actividad catalítica

3.5.1 Comparación de los diseños y efecto del caudal de gas

Todos los resultados que se han obtenido aquí corresponden a los monolitos de polímero termoestable debido a que los otros han sido descartados. Se han evaluado tanto la conversión de CO como la selectividad del CO para los 2 tipos de diseño de monolitos preparados en función del flujo del gas. Se pueden ver estos resultados en la Figura 20.

Comparando la conversión del monolito Placas con el Libre, podemos ver como para todos los flujos de trabajo, en el monolito Placas se han obtenido mejores resultados que para el monolito Libre. Primero, se puede ver como la conversión máxima posible (que es de prácticamente el 100%), se alcanza para el monolito Placas a una temperatura bastante menor (130-140°C) que en el Libre (200-220°C). Además, en el monolito Placas, esta conversión máxima está presente en un rango de temperaturas muy amplio (140-200°C) en general para todos los flujos trabajados, a diferencia del monolito Libre que no presenta un rango de temperaturas ancho.

Si se observa la selectividad, se puede ver como para el monolito de Placas cuando esta llega al máximo, que es para todos los flujos por encima del 95%, lo hace a temperaturas donde hay una considerable conversión de CO, siendo esta en general por encima del 90%. Además, se puede ver que a la temperatura mínima donde la conversión es máxima (130-140°C), la selectividad en todos los flujos es de entre un 85% y un 90% aproximadamente. Aun así, se puede ver como la selectividad baja bastante a temperaturas superiores donde la conversión sigue siendo máxima. En cambio, para el monolito Libre, cuando la selectividad es máxima lo es, para todos los flujos, a temperaturas donde la conversión es inferior en comparación con el monolito de Placas. Además, cuando la conversión para el monolito Libre es cercana al 100%, la selectividad es del 50%.

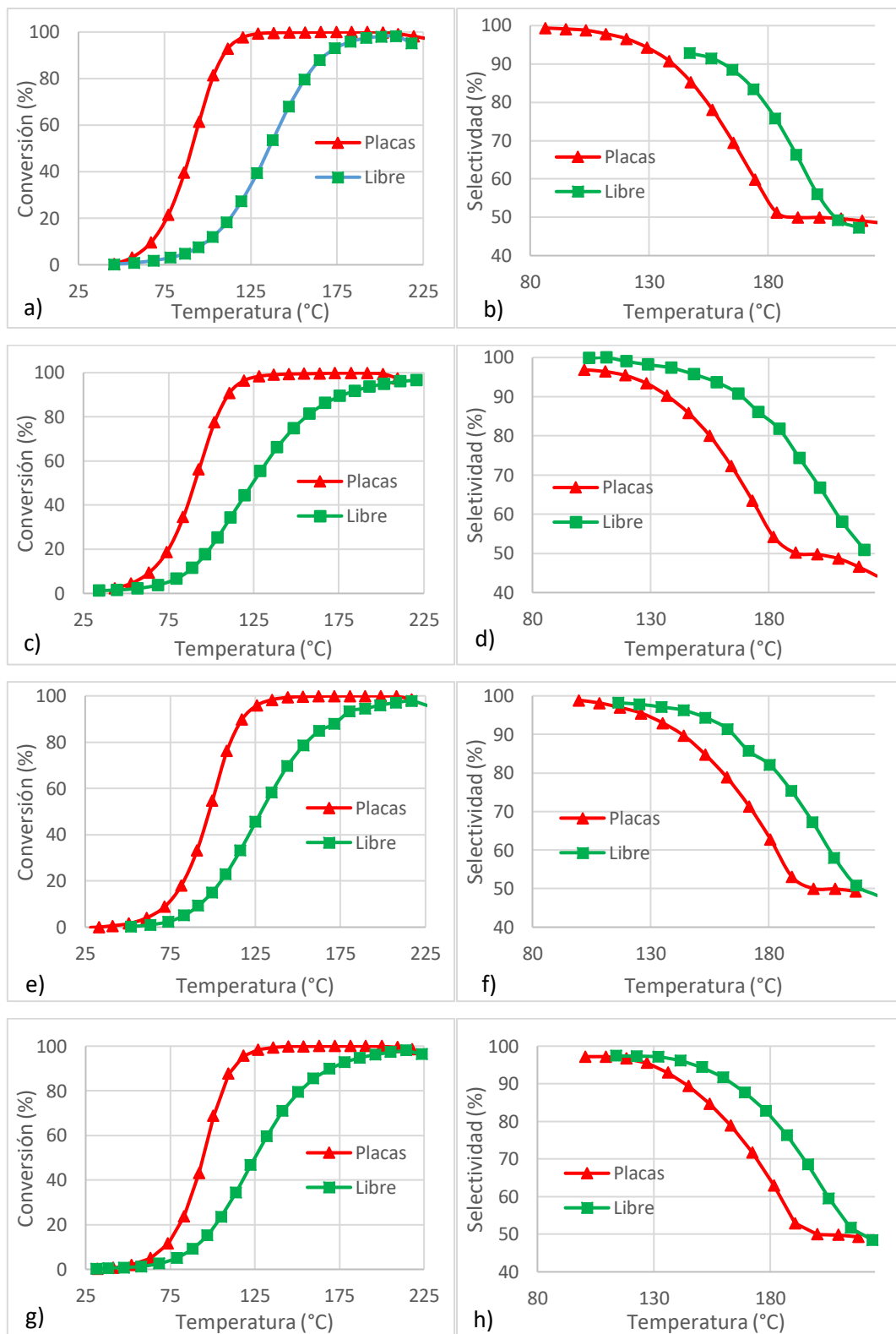


Figura 20: Representaciones gráficas en función de la temperatura de la conversión de CO a los flujos (ml/min) a) 50 c) 100 e) 150 g) 200 y de la selectividad de CO a los flujos (ml/min) b) 50 d) 100 f) 150 h) 200 para los monolitos Libre y Placas.

3.5.2 Estudio del régimen de control de la velocidad de reacción

Un aspecto importante en el estudio de la actividad catalítica es el estudio de las velocidades de reacción. En una reacción de catálisis heterogénea, como es la reacción CO-PROX, debido a los distintos tipos de fenómenos que se producen en el transcurso de la reacción, se pueden diferenciar dos tipos de etapas, las relacionadas con la difusión de los reactivos desde el seno gas hasta la superficie del catalizador y viceversa y otra etapa relacionada con la adsorción de los reactivos, la reacción química y la desorción que da lugar a los productos que se produce en la fase activa^{55,56}. En los procesos de catálisis heterogénea, una de estas etapas será la más lenta y, por tanto, la que determinará la velocidad de reacción^{55,56}.

Cuando la etapa más lenta es la reacción química, la adsorción o la desorción, se dice que estamos en control químico, y la velocidad de reacción depende de la efectividad de la fase activa del catalizador⁵⁵. En cambio, si la etapa más lenta es la difusión de los reactivos del seno del gas a la superficie del catalizador o de los productos de reacción desde dicha superficie hasta el seno de la fase gas, se habla que estamos en control difusional y en este caso la velocidad puede depender del diseño del monolito o soporte empleado⁵⁵.

En los procesos catalíticos, el interés está en trabajar en control químico, ya que se puede aprovechar al máximo el catalizador aplicado. Además, esto también es debido a que las fases activas suelen ser lo más caro, por lo que no tiene sentido gastarse mucho dinero en algo que no lo aprovechamos. Esto también acentúa la importancia que puede tener la utilización de un tipo de soporte o monolito óptimo a la hora de llevar a cabo una reacción catalítica, debido a la influencia que puede tener para aprovechar las propiedades catalíticas de la fase activa. En otras palabras, si un monolito o un soporte presentan un mal diseño, será muy complicado trabajar bajo control químico.

Una forma de saber una reacción de catálisis heterogénea está en control químico o difusional es realizar diferentes experimentos modificando el caudal de gas y analizar como varía la velocidad de reacción. Si la velocidad de reacción depende del caudal se puede concluir que está controlada por una etapa difusional, mientras que si es independiente, la velocidad de reacción está bajo control químico.

A partir de los ensayos catalíticos se han determinado las velocidades de oxidación de CO, que están representadas en la Figura 21. Se observa que las velocidades de reacción

son, en general, dependientes del flujo de trabajo, lo que indica que las reacciones transcurren principalmente en condiciones de control difusional de la velocidad.

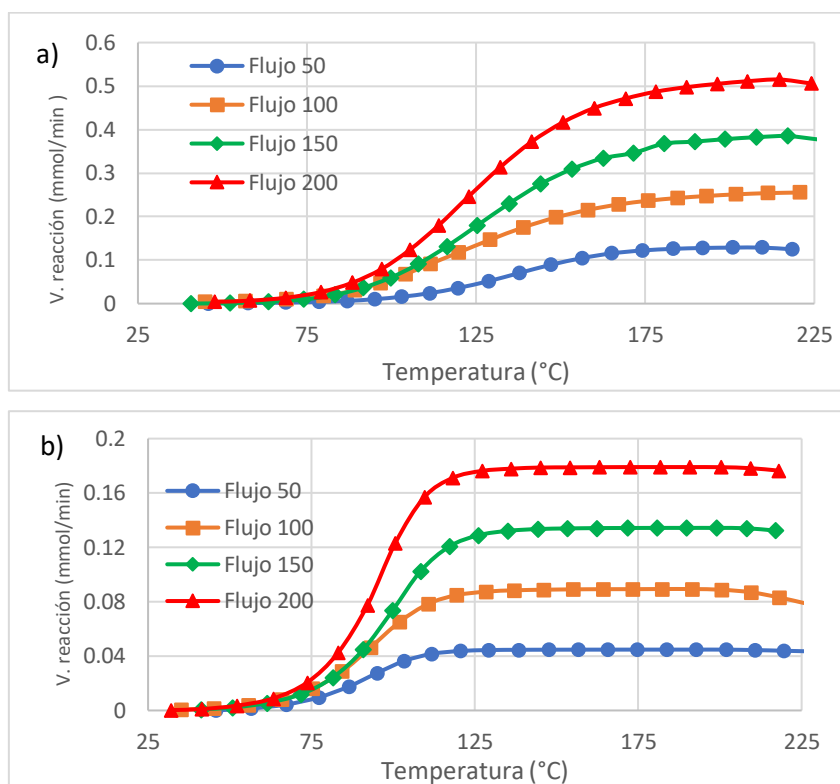


Figura 21: Representación de las velocidades de reacción en función de la temperatura para los catalizadores a) Libre y b) Placas.

Sin embargo, si se analiza con más detalle la zona de las curvas con las temperaturas más bajas, se puede observar que hay un intervalo de temperaturas en donde la velocidad de reacción es la misma independientemente del flujo de trabajo. Cuando sucede esto, es debido a que la reacción transcurre bajo control químico de la velocidad y la temperatura a la que se produce el cambio de control químico a control difusional depende del tipo de monolito empleado. Esto lo podemos observar en la Figura 22, donde se representa la velocidad de reacción, a temperaturas bajas, para dos caudales de gas y para los dos tipos de monolitos empleados.

Se observa que, para los flujos de gas representados, la velocidad de reacción máxima alcanzada es de 0,005 milimoles $\text{CO} \cdot \text{minuto}^{-1}$ en el caso del monolito Libre y de 0,04 milimoles $\text{CO} \cdot \text{minuto}^{-1}$ para el monolito Placas, lo que supone una mejora de ocho veces más. También se puede comprobar como para monolito Placas, la temperatura máxima hasta donde la reacción se encuentra bajo control químico llega a los 90°C, mientras que

para el catalizador Libre esta temperatura máxima es de unos 80°C, tal y como está señalado en la Figura 22, por lo que el monolito Placas tiene un mayor rango de temperaturas donde la reacción transcurre bajo control químico de la velocidad.

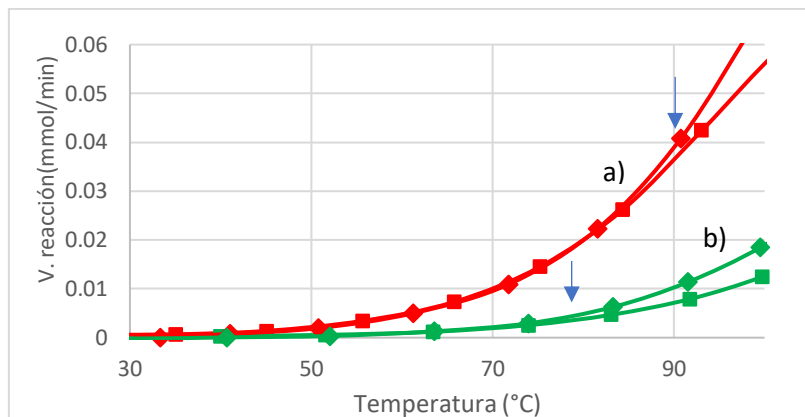


Figura 22: Velocidad de reacción en función de la temperatura para los monolitos a) Placas (rojo) y b) Libre (verde), para los flujos (ml/min) de 100 (cuadrado) y 150 (rombos). Las flechas señalan donde se produce el cambio de control químico a control difusional para cada diseño.

Por tanto, como conclusión de los resultados de la actividad catalítica, el monolito Placas respecto al Libre, que es el diseño más semejante a los *honeycomb*, presenta máxima conversión a menor temperatura, mayor rango de temperaturas donde la conversión es casi 100%, elevada selectividad para las mínimas temperaturas donde la conversión es máxima y mayor rango de temperaturas donde hay control químico y a mayor velocidad de reacción. Todos estos resultados indicarían que el diseño propuesto es capaz de aprovechar mejor las propiedades de la fase activa y reforzaría por tanto la idea de elaborar monolitos con diseños no-convencionales que presenten mejores resultados mediante métodos como la impresión 3D.

4. Conclusiones.

En este estudio se han preparado catalizadores para la reacción CO-PROX empleando la fase activa CuO/CeO₂ soportada en monolitos poliméricos con dos distintos diseños preparados mediante impresión 3D, llegándose a las siguientes conclusiones:

Los polímeros termoplásticos presentan varios problemas para trabajar con ellos, en especial por la poca resistencia térmica que presentan, por lo que han sido descartados para ser utilizados como soporte de catalizadores para la reacción CO-PROX.

El polímero termoestable empleado en la fabricación de los soportes monolíticos permite trabajar a temperaturas de hasta 240°C aproximadamente, lo que supone una temperatura adecuada para la reacción CO-PROX. Antes de utilizarse, los monolitos de polímero termoestable deben tratarse térmicamente a 250°C para estabilizarlos.

En la caracterización de la fase activa CuO/CeO₂ en forma de polvo, demostramos que la muestra preparada era la deseada (5% en peso (w/w) de Cu) . Esto es importante debido a que la cantidad de Cu debe ser baja para que la fase activa sea lo más eficaz posible. Otra característica importante que debe cumplir la fase activa es la interacción que se establece entre los 2 compuestos de la fase activa, la cual cosa se confirma también. Finalmente se demuestra que el cobre se distribuye de forma homogénea sobre la superficie del cerio, cosa que facilitara la actividad catalítica de la fase activa.

También se caracteriza la fase activa una vez está impregnada en el monolito de polímero termoestable. Se comprueba que la estructura de la fase activa caracterizada anteriormente no sufre grandes cambios dentro de los monolitos, así que la fase activa está en óptimas condiciones para catalizar la reacción CO-PROX. Por tanto, los resultados obtenidos de la actividad catalítica deberían depender en exclusiva del diseño de monolito.

En el estudio de la actividad catalítica, objetivo principal del trabajo, concluimos que el diseño propuesto y que se consideraba en la hipótesis inicial iba a mejorar el comportamiento de un diseño *honeycomb* se ha cumplido, debido en que mejora en todos los aspectos analizados al monolito Libre, que presentaba un diseño tipo *honeycomb*,

Como conclusión final, viendo los resultados obtenidos en el monolito Placas, hace pensar que la búsqueda de diseños alternativos a los actuales, limitados por los métodos de producción, debe de seguir investigándose debido a las mejoras que puede suponer para una reacción catalítica heterogénea el hecho de utilizar un monolito con un diseño

determinado. Todo ello debe ser apoyado con el uso de nuevas tecnologías como la impresión 3D que permita obtener diseños nuevos que con otros métodos no se pueden obtener.

5. Bibliografía.

- (1) Cubasch, U.; Wuebbles, D.; Chen, D.; Facchini, M.; Frame, D.; Mahowald, N.; Winther, J. Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change; Cambridge University Press: Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, **2013**; pp. 119-140.
- (2) IPCC Climate Change 2014 Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II, and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climatic Change; The Core Writing Team, Rajendra K. Pachauri, Leo Meyer: Geneva, Switzerland, **2014**.
- (3) Winter, M.; Brodd, R. J. What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors? *Chem. Rev.* **2004**, *104* (10), 4245–4269.
- (4) Faur Ghenciu, A. Review of Fuel Processing Catalysts for Hydrogen Production in PEM Fuel Cell Systems. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2002**, *6* (5), 389–399.
- (5) Park, E. D.; Lee, D.; Lee, H. C. Recent Progress in Selective CO Removal in a H₂ -Rich Stream. *Catal. Today* **2009**, *139* (4), 280–290.
- (6) Samanta, I.; Shah, R. K.; Wagner, A. Fuel Processing for Fuel Cell Applications. **2008**, *77*, 513–525.
- (7) Liu, Y.; Fu, Q.; Stephanopoulos, M. F. Preferential Oxidation of CO in H₂ over CuO-CeO₂ Catalysts. *Catal. Today* **2004**, *93–95*, 241–246.
- (8) Farrauto, R.; Hwang, S.; Shore, L.; Ruettinger, W.; Lampert, J.; Giroux, T.; Liu, Y.; Ilinich, O. New Material Needs for Hydrocarbon Fuel Processing: Generating Hydrogen for the PEM Fuel Cell. *Annu. Rev. Mater. Res.* **2003**, *33* (1), 1–27.
- (9) Corbo, P.; Migliardini, F. Hydrogen Production by Catalytic Partial Oxidation of Methane and Propane on Ni and Pt Catalysts. *Int. J. Hydrogen Energy* **2007**, *32* (1), 55–66.
- (10) Gandía, L.; Azramendi, G.; Diéguez, P. *Renewable Hydrogen Technologies*; Elsevier, **2013**.

- (11) Cetinkaya, E.; Dincer, I.; Naterer, G. F. Life Cycle Assessment of Various Hydrogen Production Methods. *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37* (3), 2071–2080.
- (12) Bion, N.; Epron, F.; Moreno, M.; Mariño, F.; Duprez, D. Preferential Oxidation of Carbon Monoxide in the Presence of Hydrogen (PROX) over Noble Metals and Transition Metal Oxides: Advantages and Drawbacks. *Top. Catal.* **2008**, *51* (1–4), 76–88.
- (13) Montini, T.; Melchionna, M.; Monai, M.; Fornasiero, P. Fundamentals and Catalytic Applications of CeO₂-Based Materials. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (10), 5987–6041.
- (14) Laguna, O.; Ngassa, E.; Oraá, S.; Álvarez, A.; Domínguez, M.; Romero-Sarria, F.; Arzamendi, G.; Gandía, L.; Centeno, M.; Odriozola, J. Preferential oxidation of CO (CO-PROX) over CuO_x/CeO₂ coated microchannel reactor. *Catal. Today* **2012**, *180*, 105–110.
- (15) Avila, P.; Montes, M.; Miró, E. E. Monolithic Reactors for Environmental Applications: A Review on Preparation Technologies. *Chem. Eng. J.* **2005**, *109* (1), 11–36.
- (16) Govender, S.; Friedrich, H. Monoliths: A Review of the Basics, Preparation Methods and Their Relevance to Oxidation. *Catalysts* **2017**, *7* (12), 62.
- (17) Williams, J. L. Monolith structures, materials, properties and uses. *Catal Today* **2001**, *69*, 3–9.
- (18) Ultimaker <https://ultimaker.com/> (Acceso Mayo 2020).
- (19) Most used 3D printing technologies 2017-2018 | Statistic <https://www.statista.com/statistics/560304/worldwide-survey-3d-printing-top-technologies/> (Acceso Mayo 2020).
- (20) Callister, W. *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*; Reverté: Barcelona, 2010.
- (21) Davó-Quñonero, A.; Sorolla-Rosario, D.; Bailón-García, E.; Lozano-Castello, D.; Bueno-López, A. Improved asymmetrical honeycomb monolith catalyst prepared using a 3D printed template. *Journal of Hazardous Materials* **2019**, *368*, 638–643.
- (22) Michorczyk, P. The application of 3D printing in the designing of channel structures in monolithic catalysts dedicated to the oxidative coupling of methane Met. *Czas. Tech.* **2017**, *3/2017*, 31–40.

- (23) Tubío, C.; Azuaje, J.; Escalante, L.; Coelho, A.; Guitián, F.; Sotelo, E.; Gil, A. 3D printing of a heterogeneous copper-based catalyst. *Journal of Catalysis* **2016**, 334, 110-115
- (24) Couck, S.; Cousin-Saint-Remi, J.; Van der Perre, S.; Baron, G.; Minas, C.; Ruch, P.; Denayer, J. 3D-printed SAPO-34 monoliths for gas separation. *Microporous and Mesoporous Materials* **2018**, 255, 185-191.
- (25) Li, X.; Li, W.; Rezaei, F.; Rownaghi, A.; Li, W.; Rezaei, F.; Rownaghi, A. Catalytic cracking of n-hexane for producing light olefines on 3D-printed monoliths of MFI and FAU zeolites. *Chem. Eng. J.* **2017**, 333, 545-553.
- (26) Thakkar, H.; Lawson, S.; Rownaghi, A.; Rezaei, F. Development of 3D-printed polymer-zeolite composite monoliths for gas separation *Chem. Eng. J.* **2018**, 348, 109-116.
- (27) 3D Systems. Safety Data Sheet VisiJet® FTX Green. **2020**, 1-7.
- (28) Ultimaker. Technical Data Sheet CPE + Version 3.005. **2016**, 1-3.
- (29) Ultimaker. Technical Data Sheet - Ultimaker TPU 95A. **2018**, 1-3.
- (30) Ultimaker. Technical Data Sheet PLA Version 3.003. **2016**, 1-3.
- (31) Ultimaker. Technical Data Sheet Nylon Version 3.004. **2016** 1-3.
- (32) Ultimaker. Technical Data Sheet ABS Version 3.003. **2016**, 1-3.
- (33) Zhua, P.; Liu, M.; Zhou, R. Effect of Interaction between CuO and CeO₂ on the Performance of CuO-CeO₂ Catalysts for Selective Oxidation of CO in H₂-Rich Streams. *Indian J. Chem. - Sect. A Inorganic, Phys. Theor. Anal. Chem.* **2012**, 51 (11), 1529-1537.
- (34) Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman T. A. Principios de Análisis Instrumental. McGraw-Hill. **2001**.
- (35) Alicante, S. TERMOGRAVIMETRÍA | TG-ATD | TG-ESPECTROMETRÍA DE MASAS | TG-DSC. Servicios Técnicos de Investigación <https://sstti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-analisis-termico/termogravimetria-tg-atd-tg-espectrometria-de-masas-tg-dsc.html> (Acceso Mayo 2020).
- (36) Alicante, S. MICRO-FLUORESCENCIA DE RAYOS X. Servicios Técnicos de Investigación <https://sstti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-rayos-x/micro-fluorescencia-de-rayos-x.html> (Acceso Mayo 2020).

- (37) Albella, J.; Cintas, A.; Miranda, T.; Serratos, J. *Introducción a la ciencia de materiales*; CSIC: Madrid, **1993**.
- (38) Universidad de Santiago de Compostela (USC)
http://www.usc.es/export9/sites/webinstitucional/gl/investigacion/riaidt/raiox/descargas/UNED_Curso_Fluorescencia.pdf (Acceso Mayo 2020).
- (39) X-ray fluorescence simple figure.svg https://de.wikipedia.org/wiki/Datei:X-ray_fluorescence_simple_figure.svg (Acceso Mayo 2020).
- (40) Lozano-Castelló, D.; Suárez-García, F.; Cazorla-Amorós, D.; Linares-Solano, Á. Carbons and composites for electrochemical energy storage systems. **2010**, 115–162.
- (41) Alicante, S. DIFRACCIÓN DE RAYOS X. Servicios Técnicos de Investigación <https://ssti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-rayos-x/difraccion-de-rayos-x.html> (Acceso Mayo 2020).
- (42) <http://servicios.fis.puc.cl/rayosx/teoria.html> (Acceso Mayo 2020).
- (43) Alicante, S. ESPECTROSCOPIA RAMAN. Servicios Técnicos de Investigación <https://ssti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-rayos-x-de-monocristal-y-espectroscopias-vibracional-y-optica/espectroscopia-raman.html> (Acceso Mayo 2020).
- (44) Pérez, R. Procesado y Optimización de Espectros Raman Mediante Técnicas de Lógica Difusa. **2005**, 10–34.
- (45) Ceria - RRUFF Database: Raman, X-ray, Infrared, and Chemistry <http://rruff.info/ceria/display=default/> (Acceso Mayo 2019).
- (46) Tenorite R120076 - RRUFF Database: Raman, X-ray, Infrared, and Chemistry <http://rruff.info/tenorite/display=default/R120076> (Acceso Mayo 2020).
- (47) Darezereshki, E.; Bakhtiari, F. Synthesis and Characterization of Tenorite (CuO) Nanoparticles from Smelting Furnace Dust (SFD). *J. Min. Metall. Sect. B Metall.* **2013**, 49 (1), 21–26.
- (48) Gamarra, D.; Cámara, A. L.; Monte, M.; Rasmussen, S. B.; Chinchilla, L. E.; Hungría, A. B.; Munuera, G.; Gyorffy, N.; Schay, Z.; Corberán, V. C.; et al. Applied Catalysis B : Environmental Preferential Oxidation of CO in Excess H₂ over CuO / CeO₂ Catalysts : Characterization and Performance as a Function of the Exposed Face Present in the CeO₂ Support. *"Applied Catal. B, Environ.* **2013**, 130–131, 224–238.

- (49) Guimarães, C.; Freitas, T. De; Iuki, M.; Naceur, M.; Mansur, J. Effect of Nature of Ceria Support in CuO / CeO₂ Catalyst for PROX-CO Reaction. **2012**, 97, 245–252.
- (50) Martínez-Arias, A.; Gamarra, D.; Hungría, A.; Fernández-García, M.; Munuera, G.; Hornés, A.; Bera, P.; Conesa, J.; Cámara, A. Characterization of Active Sites/Entities and Redox/Catalytic Correlations in Copper-Ceria-Based Catalysts for Preferential Oxidation of CO in H₂-Rich Streams. *Catalysts* **2013**, 3 (2), 378–400.
- (51) Zhang, D.; Qian, Y.; Shi, L.; Mai, H.; Gao, R.; Zhang, J.; Yu, W.; Cao, W. Cu-Doped CeO₂ Spheres: Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity. *Catal. Commun.* **2012**, 26, 164–168.
- (52) Jiménez, C.; Caroff, T.; Bartasyte, A.; Margueron, S.; Abrutis, A.; Chaix-Pluchery, O.; Weiss, F. Raman Study of the CeO₂ Texture as Buffer Layer in the CeO₂/La₂Zr₂O₇/Ni Architecture for Coated Conductors. *Appl. Spectrosc.* **2009**, 63, 401.
- (53) Viswanathan, B.; Sivasanker, S.; Ramaswamy, A. *Catalysis, principles and applications*; Narosa Publishing House: New Delhi, **2007**.
- (54) Chorkendorff, I.; Niemantsverdriet, J. *Concepts of modern catalysis and kinetics*; Wiley-VCH: Weinheim, **2017**.

